

UNIVERSITÉ DE PARIS.

FACULTÉ DE PHARMACIE DE PARIS.

Année 1921-1922.

N° 11.

SUR QUELQUES

ACTIONS PHYSIQUES, CHIMIQUES ET BIOLOGIQUES

DES

RAYONS ULTRAVIOLETS

THÈSE

Pour l'obtention
du Diplôme de Docteur de l'Université de Paris (Pharmacie)

Présentée et soutenue le 8 juillet 1922,

PAR

M. Jean PUGNET,

Docteur de l'Université de Paris,
Licencié ès Sciences,
Lauréat de l'Institut.

JURY : { MM. BERTHELOT, *Président.*
MOUREU, *Professeur.*
GORIS, *Agrégé.*

PARIS

GAUTHIER-VILLARS ET C^e, ÉDITEURS

LIBRAIRES DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE
Quai des Grands-Augustins, 55.

1922

UNIVERSITÉ DE PARIS.

FACULTÉ DE PHARMACIE DE PARIS.

Année 1921-1922.

N° 11.

SUR QUELQUES

ACTIONS PHYSIQUES, CHIMIQUES ET BIOLOGIQUES

DES

RAYONS ULTRAVIOLETS

THÈSE

Pour l'obtention

du Diplôme de Docteur de l'Université de Paris (Pharmacie)

Présentée et soutenue le 8 juillet 1922,

PAR

M. Jean PUGNET,

Docteur de l'Université de Paris,

Licencié ès Sciences,

Lauréat de l'Institut.

— o o o —

JURY : { MM. BERTHELOT, *Président.*
MOUREU, *Professeur.*
GORIS, *Agrégé.*

PARIS

GAUTHIER-VILLARS ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

Quai des Grands-Augustins, 55.

—
1922



PERSONNEL DE LA FACULTÉ DE PHARMACIE.

ADMINISTRATION.

MM. H. GAUTIER, Doyen, O. ✱, ☿ I.
RADAIS, Assesseur, ✱, ☿ I.
G. DURSANT, Secrétaire, ✱, ☿ I.

PROFESSEURS.

MM. GUIGNARD, Membre de l'Institut, C. ✱, ☿ I.	Botanique générale.
VILLIERS, ✱, ☿ I.	Chimie analytique.
H. GAUTIER, O. ✱, ☿ I.	Chimie minérale.
RADAIS, ✱, ☿ I.	Cryptogamie.
BÉHAL, C. ✱, ☿ I., Membre de l'Institut.	Chimie organique.
PERROT, O. ✱, ☿ I.	Histoire naturelle des médicaments.
COUTIERE, ✱, ☿ I.	Zoologie.
BERTHELOT, Membre de l'Institut, ☿ I.	Physique.
GRIMBERT, ✱, ☿ I.	Chimie biologique.
LEBEAU, ✱, O. ☿ I.	Pharmacie chimique.
GUERBET, ☿ I.	Toxicologie.
DELÉPINE, ✱, ☿ I.	Hydrologie et Hygiène.
BOUGAULT, ☿ I.	Pharmacie galénique.

Doyen honoraire : M. GUIGNARD, C. ✱, ☿ I.

Professeur honoraire : M. MOUREU, O. ✱, ☿ I.

CHARGÉS DE COURS.

MM. TASSILLY, ✱, ☿ I. Minéralogie.
MARC HONNORAT, ☿ I. Législation et Déontologie pharmaceutiques.
GUERIN, ☿ I. Cryptogamie.

AGRÉGÉS EN EXERCICE.

MM. SOMMELET, ☿ I.	MM. GUÉRIN, ☿ I.	MM. LAUNOY, ✱, ☿ A.
DAMIENS, ☿ A.	LUTZ, ☿ I.	HÉRISSEY, ✱, ☿ I.
TASSILLY, ✱, ☿ I.	GORIS, ✱, ☿ I.	

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES.

MM. DEFACQZ, ✱, ☿ I.	Chimie générale.
COUSIN, ☿ I.	Chimie analytique.
SOUÈGES, ☿ A.	Micrographie.
LEROUX, ☿ I.	Physique.
DEVAL, ☿ I.	Microbiologie.
JAVILLIER, ✱, ☿ I.	Travaux généraux de 4 ^e année.

Chef du Laboratoire des examens pratiques : M. JAVILLIER, ✱, ☿ I.

Bibliothécaire en chef : M. DORVEAUX, ☿ I.

A LA MÉMOIRE DE MA MÈRE

A LA MÉMOIRE DE MA GRAND-MÈRE MATERNELLE

Souvenir d'affection et de reconnaissance
pour ses soins maternels.

A LA MÉMOIRE DE MON ÉPOUSE REGRETTÉE

A MON PÈRE

Faible témoignage de reconnaissance
pour sa vie de dévouement et de sacrifice.

A MES ENFANTS

JACQUES, ÉMILE ET MARIE-THÉRÈSE.

A MA BELLE-MÈRE

Témoignage de filiale affection.

A TOUS MES PARENTS ET AMIS

A

MONSIEUR LE PROFESSEUR MOUREU

MEMBRE DE L'INSTITUT ET DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
COMMANDEUR DE LA LÉGION D'HONNEUR.

Qui m'apprit à aimer la recherche scientifique
et qui m'a toujours encouragé avec la plus grande bienveillance;
au Maître éminent dont les vibrantes leçons ont provoqué
tant de vocations scientifiques.

A

MONSIEUR LE PROFESSEUR D. BERTHELOT

MEMBRE DE L'INSTITUT ET DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

Mon Président de thèse,
un des plus éminents Maîtres de la Photochimie.

A MON AMI

LE PROFESSEUR GORIS

PHARMACIEN-CHEF DES HOPITAUX

CHEVALIER DE LA LÉGION D'HONNEUR.

En souvenir de notre amitié déjà vieille,
et en témoignage de gratitude
pour ses savants conseils au début de mes recherches.

PREMIÈRE THÈSE

SUR QUELQUES

ACTIONS PHYSIQUES, CHIMIQUES ET BIOLOGIQUES

DES

RAYONS ULTRAVIOLETS

PREMIÈRE PARTIE.

INTRODUCTION.

Nous avons condensé dans ce travail une série de recherches qui s'échelonnent sur plusieurs années, car l'idée de ce sujet remonte à une observation des premières années de notre jeunesse : l'odeur caractéristique de coumarine se dégage des prairies par les journées ensoleillées de mai et ne se perçoit pas, ou peu, par les temps sombres, même chauds. La lumière devait donc avoir une influence sur ce phénomène; la lumière ultraviolette en aurait une probablement plus intense encore. Dès 1909, on citait déjà quelques travaux de photolyse rendus faciles par la vulgarisation de la lampe en quartz à vapeur de mercure comme source d'ultraviolets.

J'envisageais aussitôt la vérification possible des idées que j'avais sur l'action de la lumière sur l'odeur des plantes, puis toute une série de recherches à faire en me servant de ce merveilleux instrument de travail qu'est la lampe à vapeur de mercure.

Ces recherches furent entreprises dans un but purement spéculatif,

par simple curiosité scientifique. Elles furent publiées dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, et dans diverses Revues scientifiques de 1909 à 1916. Ce n'est que plus tard que nous eûmes l'idée de les réunir dans un travail d'ensemble pour une Thèse de doctorat.

Ce travail aurait pu être prêt fin 1914 sans la guerre qui nous prit dès le premier jour. Démobilisé en 1919, la reprise des affaires, la mise en train d'une officine négligée pendant près de cinq ans, occasionnèrent encore un nouveau retard; et c'est pourquoi cette Thèse ne paraît que sept ans après la date prévue.

Malgré la liaison que nous avons essayé de faire entre les phénomènes observés, ce travail semblera peut-être manquer d'unité. Il est pourtant dominé par une idée directrice : le désir de me rapprocher le plus possible des moyens de synthèse chimique du merveilleux laboratoire qu'est la cellule vivante.

Ce n'est pas avec la brutalité des moyens ordinaires d'investigation qu'on pourra éclaircir; ou du moins éclairer un peu plus le mystère de la chimie du métabolisme dans les êtres vivants. Les protoplasmes, la chlorophylle elle-même ne peuvent supporter les actions brutales de nos réactifs habituels. En les traitant ainsi on n'obtient même pas le cadavre de la matière vivante, mais des portions relativement fixes de ce cadavre ou peut-être même des corps formés par ces réactifs et n'existant pas dans le tissu vivant.

La Photochimie, plus délicate dans ses moyens, nous permet d'espérer des éclaircissements nouveaux sur l'élaboration chimique dans la cellule, puisque la lumière est apparemment un des agents les plus utilisés par ce laboratoire minuscule.

Avant d'essayer d'obtenir des synthèses par les radiations de courte longueur d'onde, nous avons poursuivi une série de recherches sur leurs actions chimiques dans des cas très variés. C'est une voie extrêmement féconde dans laquelle MM. BERTHELOT et GAUDECHON, Victor HENRI, MAQUENNE et DEMOUSSY, etc., ont tracé un large sillon.

Nous nous sommes efforcé de mettre plus particulièrement en évidence le rôle catalytique de ces radiations qui se comportent comme de véritables *diastases physiques*. Cela les rapproche étroitement de ces agents minuscules et d'une activité gigantesque qui président à tout le travail chimique de la vie.

Le grand physiologiste CLAUDE BERNARD écrivait déjà en 1878 ⁽¹⁾ : « leur rôle (des diastases) dans les manifestations de la vie est d'une importance capitale : elles constituent ce qu'il y a de particulier dans les procédés de la nature vivante, puisque le fond du phénomène est le même que dans la nature inorganique. Ce n'est pas trop s'avancer que de dire qu'ils contiennent en définitive le secret de la vie ».

Les propriétés « abiotiques » des rayons ultraviolets étant connues, il paraissait audacieux de les envisager comme des agents de synthèse biochimique. Mais nous verrons que la plante, à l'aide de catalyseurs spéciaux, sensibilisateurs optiques (probablement les diastases), peut se contenter de radiations plus basses.

Dans chaque expérience nous aurions voulu faire une étude du spectre d'absorption du système chimique envisagé ; malheureusement nous ne disposions pas des moyens nécessaires dans notre petit laboratoire où ce travail a été entièrement conçu et réalisé.

Nous avons pu cependant installer assez correctement ce laboratoire, grâce aux subventions que nous devons à la bienveillance de l'Académie des Sciences et de l'Association française pour l'avancement des Sciences. Nous leur en exprimons ici toute notre reconnaissance.

Dans toutes nos expériences nous avons utilisé l'émission totale des radiations de la lampe à vapeur de mercure. Nous nous promettons de revenir sur certaines expériences en les serrant de plus près, par la sélection des radiations mises en œuvre.

Après l'*historique* des travaux sur l'action chimique de la lumière et quelques *généralités* sur la lumière ultraviolette, nous exposerons nos recherches divisées en trois Chapitres :

Chapitre premier : Actions physiques des rayons ultraviolets.

Chapitre second : Actions chimiques :

- I. Phénomènes de catalyse proprement dite.
- II. Oxydations.
- III. Réductions.
- IV. Modifications allotropiques.
- V. Décomposition de l'eau de laurier-cerise.

Chapitre troisième : Actions biologiques.

⁽¹⁾ *Leçons sur les phénomènes de la vie communs aux animaux et aux végétaux*, t. 1, p. 160.

HISTORIQUE.

La photochimie est une science d'origine récente, du moins en tant que science organisée qui traite « de la transformation de l'énergie rayonnante en énergie chimique et des phénomènes chimiques touchant directement ou indirectement à ce problème ».

Mais l'influence de la lumière sur certaines réactions chimiques, en particulier l'altération de certaines substances par la lumière, est connue depuis l'antiquité.

Dans la bibliographie de cette question, on ne trouve au début que des faits épars, quelques recherches spéciales sans suite et sans généralisation. La rareté de ces travaux provient sans doute de ce qu'on a cru pendant longtemps à l'identité absolue entre les actions de la lumière et de la chaleur.

BERTHOLLET, GAY-LUSSAC et THÉNARD croyaient à cette complète similitude. Vers la même époque, DAVY ⁽¹⁾ affirma le premier que la lumière avait une action indépendante de la chaleur.

Une expérience des plus connues et des plus démonstratives est celle de la combinaison du chlore et de l'hydrogène, découverte par GAY-LUSSAC et THÉNARD. Dans cette combinaison qui se produit plus ou moins brutalement suivant l'intensité de l'éclairage et surtout suivant la qualité de la lumière, la chaleur intervient aussi : Si l'on expose au soleil le mélange gazeux refroidi au-dessous de -12° , on n'observe aucune réaction ; mais la chaleur solaire seule (29°) est aussi impuissante à provoquer la combinaison sans lumière ⁽²⁾.

Les premiers faits précis que l'on trouve sur la question sont : le noircissement du chlorure d'argent, signalé par FABRICIUS au ^{xvi}^e siècle et les modifications dans la cristallisation observées en 1722 par PETIT ⁽³⁾, puis par CHAPTAL ⁽⁴⁾, DORTHEZ ⁽⁵⁾, MITSCHERLICH ⁽⁶⁾.

⁽¹⁾ *Éléments de chimie agricole.*

⁽²⁾ AMATO, *Gaz. chim. ital.*, t. 14, 1884, p. 57.

⁽³⁾ Cité par BECQUEREL : *La Lumière, ses causes, ses effets*, t. 2, Paris, 1868, p. 46.

⁽⁴⁾ *Mém. Acad. Toulouse*, t. 3, 1788.

⁽⁵⁾ *Ann. de Chim.*, t. 2, 1789, p. 92.

⁽⁶⁾ *Ann. Chim. et Phys.*, 2^e série, t. 37, 1828, p. 205.

En 1725, BÉTUSCHEFF signale la réduction à la lumière d'une solution éthérée de chlorure ferrique, et en 1727, SCHULTZE reprend l'étude de l'altération des sels d'argent à la lumière.

D'après PATERNO ⁽¹⁾, des Mémoires importants sur l'altération du chlorure d'argent et des couleurs des étoffes auraient été publiés de 1731 à 1757, par Barthélémy BECCARI, de Bologne.

En 1777, SCHEELÉ écrit son « Traité de l'air et du feu » dans lequel il signale, le premier, la remarquable intensité photochimique de la lumière violette. SENNEBIER ⁽²⁾, RITTER ⁽³⁾, WEDGWOOD ⁽⁴⁾, BÉRARD ⁽⁵⁾ publient aussi des études photochimiques, pendant que NIEPCE DE SAINT-VICTOR ⁽⁶⁾ seul, puis avec DAGUERRE ⁽⁷⁾, invente la photographie.

Vers 1800, BACKMANN avait publié la première observation sur la transformation du phosphore jaune en phosphore rouge sous l'influence de la lumière; cette étude fut reprise par VOGEL ⁽⁸⁾, puis SCHROETER ⁽⁹⁾ et enfin par G. LEMOINE ⁽¹⁰⁾.

Parmi ces premières recherches qui furent le noyau, le germe fécond de la photochimie, on peut encore citer les intéressantes observations de GAY-LUSSAC et THÉNARD ⁽¹¹⁾, sur l'altération, par la lumière, du rouge de carthame, du rouge du Brésil, du violet de campêche, du jaune de curcuma.

De ces recherches, on peut rapprocher celles de WOLLASTON ⁽¹²⁾ et de HERSCHEL ⁽¹³⁾, sur l'action de la lumière sur la résine de gaïac.

(1) *Gaz. chim. ital.*, t. 39, 1909, p. 237.

(2) *Recherches sur l'influence de la lumière solaire*, Genève, 1783.

(3) *Journ. de Phys.*, 1803.

(4) *Journ. Inst. Roy. de Grande-Bretagne*, juin 1802.

(5) *Mémoires de la Société d'Arcueil*, t. 3, 1817, p. 1.

(6) *Bull. Société de Phot.*, Paris, t. 3, 4, 5, 7. — *C. R.* t. 45, 1857, p. 811; t. 46, 1858, p. 249, 448, 489; t. 47, 1858, p. 866, 1002.

(7) *Hist. et proc. de Daguerrotypie*, Paris, 1839.

(8) *Traité de Phot.*, Berlin, 1878.

(9) *Ann. Chim. et Phys.*, 3^e série, t. 38, 1853, p. 148. *Mémoire original dans Wien. Acad. Ber.*, t. 8, 1852, p. 246.

(10) *Ann. Chim. et Phys.*, 4^e série, t. 26, 1871, p. 184.

(11) *Rech. physico-chim.*, Paris, 1811.

(12) *Gilbert's ann.*, t. 39, 1811, p. 291.

(13) *Physic. magazine*, 1843.

On trouve un historique très complet de l'action de la lumière sur la vie des plantes dans : *Ueber die Chemischen und physiologischen Wirkungen des Lichtes*, von A. KANDURCHE, Marburg, 1834.

Mais Edmond BECQUEREL ⁽¹⁾ fut le premier qui groupa dans un même Chapitre ces diverses actions dans son remarquable *Traité de la lumière*.

Dès cette époque, la photochimie commence à prendre sa place dans les sciences physico-chimiques et les recherches se multiplient et les travaux effectués sont de plus en plus intéressants.

Une autre bibliographie importante de la question photochimique est celle que l'on trouve dans l'Ouvrage plus récent d'Eder : *Handbuch der Photochemie*, Halle, 1906. En dehors des recherches du grand savant français Marcelin BERTHELOT ⁽²⁾, on n'y trouve cités que des auteurs étrangers : VOGEL ⁽³⁾, LUTHER ⁽⁴⁾, TRANTZ ⁽⁵⁾, BYK ⁽⁶⁾, STOBBE ⁽⁷⁾, SCHAUM ⁽⁸⁾, SCHEFFER, von HUBL et WIESNER ⁽⁹⁾, CIAMICIAN ⁽¹⁰⁾, ROLOFF ⁽¹¹⁾, PATERNO, etc.

Dans son important Ouvrage, l'auteur allemand ne cite qu'une partie des travaux de M. BERTHELOT et il oublie de mentionner des recherches pourtant remarquables : A. GAUTHIER et HÉLIER ⁽¹²⁾ ont étudié l'action de la lumière sur le mélange $H + Cl$ action découverte par GAY-LUSSAC et THÉNARD; PEDDLER ⁽¹³⁾ a observé l'in-

⁽¹⁾ *Loc. cit.*

⁽²⁾ *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. 48, 1869. — *Mécanique chimique*, t. 2, p. 401. — *Ann. Phys. Chim.*, t. 45, 1898, p. 349-350. — *C. R.*, t. 88, 1879, p. 50; t. 70, 1870, p. 256.

⁽³⁾ *Wied. Ann.*, t. 43, 1891. — *Traité de Photogr.*, Berlin, 1878, et complément. Berlin, 1883.

⁽⁴⁾ *Chem. Vorgänge in der Photogr.*, Halle, 1899. — *Zeits. Phys. Chem.*, t. 30, 1899, p. 628. — *Aufgaben der Phot.*, Leipzig, 1905.

⁽⁵⁾ Article : *Action chimique de la lumière dans le Dictionnaire de Fehling*.

⁽⁶⁾ *Zeits. f. Phys. Chem.*, t. 62, 1908, p. 454.

⁽⁷⁾ *Liebig's Ann.*, t. 359, 1908, p. 1.

⁽⁸⁾ *Ges. bef. naturwiss. marburg.*, 1901, p. 131.

⁽⁹⁾ *Zeits. f. Elektrochem.*, t. 42, 1908, p. 445, et 15^e Assemblée ann. de la *Deutsche Bunsengesellschaft*.

⁽¹⁰⁾ *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. 3, 1908, p. 649.

⁽¹¹⁾ *Zeits. f. Physik. Chem.*, t. 43, 1894, p. 327, et t. 26, 1898, p. 337.

⁽¹²⁾ *C. R.*, t. 124, 1897, p. 1128-1267.

⁽¹³⁾ *Journ. of Chem. Soc.*, t. 57, 1890, p. 613.

fluence de la lumière sur $\text{Cl} + \text{H}^2\text{O}$; KASTLE et BEATTY ⁽¹⁾ ont étudié cette action sur $\text{Br} + \text{H}$; BAKER ⁽²⁾ avait montré que H et O se combineraient à froid; RICCIARDI ⁽³⁾, et plus récemment A. RANC ⁽⁴⁾, ont infirmé ces conclusions.

En 1870, M. BERTHELOT ⁽⁵⁾ opérait la synthèse de l'acide acétique en exposant à la lumière diffuse, pendant plusieurs mois, 1 volume $\text{C}^2\text{H}^2 + 20$ volumes d'air.

Plus tard, M. G. LEMOINE ⁽⁶⁾ montra que l'acétylène, exposé à la lumière solaire pendant trois ans, subit une condensation de 7 pour 100 qui ne se produit pas à l'obscurité. BUSSY et BUIGNET ⁽⁷⁾ avaient annoncé que l'acide cyanhydrique était instable à la lumière; A. GAUTHIER ⁽⁸⁾ démontre que si cet acide est pur et sec, il n'est pas altéré.

Nous tenons à citer aussi les nombreuses et importantes expériences de photochimie publiées en 1877 et 1878, par P. CHASTAING ⁽⁹⁾. Cet auteur a étudié l'action de la lumière blanche et des radiations jaunes, rouges et violettes sur de nombreuses substances « carbonées » et « non carbonées » : iodure de fer, chlorure d'étain, chlorure cuivreux, chloroforme, acide cyanhydrique, ergotinine de Tanret; il signale la transformation de SO^2 anhydre en SO^1H^2 et S sous les radiations violettes, la dissociation de HI , l'altération des hypobromites et des hypochlorites qui, dit-il, peut être totale.

Une controverse avec Vogel, qui contestait certaines de ces expériences, est souvent à l'avantage de Chastaing.

Depuis cette époque, les recherches photochimiques se sont considérablement développées et elles forment un ensemble qu'il a fallu classer.

(1) *Am. chem.*, t. 20, 1898, p. 159.

(2) *Proceed. chem. Soc.*, t. 1^o, 1902, p. 40. — *Journ. of. Chem. Soc.*, t. 81, 1902, p. 400.

(3) *Gaz. chim. ital.*, t. 14, 1884, p. 20.

(4) *Thèse sciences*, Paris, 1914.

(5) *C. R.*, t. 70, 1870, p. 256.

(6) *C. R.*, t. 93, 1881, p. 514.

(7) *Journ. Pharmacie et Chimie.*, t. 44, 1863, p. 465.

(8) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4^e série, t. 17, 1869, p. 103.

(9) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5^e série, t. 11, 1877, p. 145, 177, 198, et *Thèse Pharmacie*, Paris, 1878.

Classification des phénomènes photochimiques.

A. D'après PATERNO, on peut ranger en quatre classes les phénomènes observés :

1° Les isomérisations, stéréoisomérisations, polymérisations, les oxydations intramoléculaires et les phénomènes de phototropie qui consistent dans les variations de couleurs de certaines substances. sous la lumière, avec retour à la teinte primitive à l'obscurité;

2° Les décompositions et les hydrolyses;

3° Les additions, les substitutions, les réductions, les oxydations, les éthérifications et toutes les réactions qui se produisent entre deux substances et plus;

4° Les processus synthétiques.

B. CIAMICIAN et SILBER, qui ont publié une foule de recherches concernant l'action de la lumière sur les substances organiques, ont aussi proposé une classification de ces phénomènes. Ils distinguent :

1° Les oxydations et réductions;

2° Les polymérisations et condensations;

3° Les transpositions moléculaires;

4° Les scissions et hydrolyses;

5° Les synthèses.

GÉNÉRALITÉS SUR LES RAYONS ULTRAVIOLETS.

Le spectre de la lumière solaire est formé par une série continue de radiations en nombre infini; les unes sont perceptibles pour notre œil, les autres sont invisibles pour lui; mais toutes obéissent aux mêmes lois et peuvent être caractérisées par leur longueur d'onde (¹).

FRESNEL a montré que les radiations colorées du spectre visible

(¹) Dans sa séance du 24 mai 1907, le Congrès des Études solaires a adopté en spectroscopie, pour mesurer les longueurs d'onde, l'unité angström (U.Å. ou mieux : Å.) qui est le $\frac{1}{10\,000}$ de micron.

sont comme des notes caractérisées par leur hauteur, par leur nombre de vibrations. Du rouge au violet, il y a l'intervalle d'une quinte et c'est tout ce que peut percevoir notre œil ($\lambda = 7700 \text{ \AA.}$ à $3960 \text{ \AA.}$). C'est à peine une octave entière, alors que notre oreille est sensible aux notes de sept ou huit octaves.

Dans le clavier infiniment riche de la lumière, il y a d'autres radiations, invisibles pour notre œil : les rayons infrarouges ($\lambda > 7700 \text{ \AA.}$), découverts par William HERSCHEL en 1801, ce sont les notes trop graves pour notre rétine; et les rayons ultraviolets ($\lambda < 3960 \text{ \AA.}$), découverts en 1802 par WOLLASTON, qui sont les notes trop aiguës pour notre organe de la vision (1).

Ces dernières années, ce clavier s'est encore enrichi : dans les notes aiguës, SCHUMANN a pu produire des radiations dont la fréquence est de 3000 trillions par seconde ($\lambda = 0^u,100 = 1000 \text{ \AA.}$); dans les notes graves, LANGLEY en Amérique, et RUBENS en Allemagne, ont trouvé des infrarouges dont la fréquence ne dépasse pas 4 trillions.

Entre les radiations lumineuses connues et les plus aiguës des radiations magnétiques hertziennes, il reste à peine quelques octaves inexplorées.

Devant ces fréquences vibratoires considérables, l'esprit reste confondu et comme pris de vertige. La fréquence d'une radiation jaune est de 540 trillions de vibrations par seconde; quand une lumière jaune a brillé pendant une seconde, dirait M. BERGSON, « il s'est passé 540 trillions d'événements physiques distincts, mais identiques ».

Dans le rayonnement solaire, à l'origine, il existe des radiations de très petite longueur d'onde; mais, d'après CORNU et MASCART, l'atmosphère absorbe tous les rayons dont la longueur d'onde est inférieure à $2948 \text{ \AA.}$

Avec les lumières artificielles on peut obtenir des radiations de $2789 \text{ \AA.}$ pour l'étincelle condensée jaillissant entre électrodes de magnésium, $2144 \text{ \AA.}$ pour des électrodes de cadmium, $2024 \text{ \AA.}$ pour des électrodes en zinc et $1852 \text{ \AA.}$ pour l'aluminium.

(1) Les rayons de longueur d'onde peu inférieure à $3960 \text{ \AA.}$ provoquent des sensations lumineuses grises, probablement produites par un mécanisme secondaire : on sait que les radiations ultraviolettes rendent les milieux oculaires fluorescents et c'est sans doute cette lumière de fluorescence que l'on voit.

Sources d'ultraviolet.

Il paraît facile *a priori* d'obtenir artificiellement des spectres à région ultraviolette développée, puisque lorsqu'on chauffe un corps solide, il émet un spectre continu dont la partie ultraviolette est fonction de la température à laquelle ce corps est porté.

On sait, en effet, d'après la loi de Wien, que, pour un corps noir, la longueur d'onde d'intensité maximum λ_m est liée à la température absolue par la relation $\lambda_m T = \text{const.}$ qui indique que, lorsque T augmente, λ_m diminue et se déplace vers l'ultraviolet.

Pratiquement, les températures les plus élevées dont nous disposons ne permettent pas d'obtenir des spectres ultraviolets de faible longueur d'onde; il faut s'adresser à des gaz ou à des vapeurs métalliques rendus lumineux par un phénomène électrique. C'est ainsi que l'arc électrique au charbon, ou mieux l'arc de Finsen au fer, donnent une lumière riche en rayons de 3000 Å. à 4000 Å. On réalise un arc donnant des rayons de 2900 Å. à 1860 Å. en employant comme mèche des charbons un mélange, à parties égales, de charbon et d'alumine.

BICHAT et BLONDIOT ont imaginé, pour enrichir la lumière de l'arc en ultraviolet, de munir le charbon d'une âme en aluminium.

RIGHI faisait éclater l'arc entre un charbon et un bâton de zinc.

Il est possible aussi d'obtenir des ultraviolets en illuminant des gaz raréfiés par la décharge électrique ⁽¹⁾, dans des tubes en quartz.

Lampe à vapeur de mercure. — La source d'ultraviolet la plus commode est certainement la lampe à vapeur de mercure.

En 1892, ARONS obtint un arc, avec émission d'électrons par le pôle positif, en faisant passer le courant électrique entre deux électrodes de mercure dans une ampoule vide d'air. L'intensité lumineuse était grande, mais la lampe de courte durée. Cet appareil fut perfectionné en 1902 par COOPER-HEWITT qui construisit la première lampe pratique.

(1) C'est par cette méthode, en employant l'hydrogène raréfié, dans un tube fermé par une lame de fluorine que Schumann a pu observer, dans un spectrographe vide d'air, l'ultraviolet extrême ($\lambda < 1800 \text{ Å.}$).

En 1903, SCHAEFFER et HERAEUS fabriquèrent la lampe en quartz. A l'inverse du modèle en verre, elle est très courte et peut fonctionner sous un grand voltage. Sa chute de potentiel est d'environ 13 volts au centimètre et sa température très élevée : mesurée directement elle atteint 1700°, calculée d'après les méthodes photochimiques et spectroscopiques elle a été évaluée à 6000°.

Ch. FABRY et BUISSON ⁽¹⁾ ont étudié le rayonnement des divers types de ces lampes en regardant comme efficaces les rayons jusqu'à 3200 Å.

Ils ont trouvé que, pour 100 watts fournis à la lampe, on a, sous forme d'ultraviolet :

6,4 watts	pour la lampe	Westinghouse
4,7	»	A. E. G.
0,85	»	Heraeus
0,13	»	Westinghouse immergée.

Tous les types actuels de ces lampes ont comme « brûleur » un tube de quartz terminé aux extrémités par deux ampoules-réservoirs. On remplit de mercure et l'on fait le vide. Les électrodes sont généralement en métal « invar ».

Le mercure est porté à l'incandescence par du courant continu et l'incandescence dure tant que le courant passe. L'allumage se fait par court circuit, en basculant la lampe.

On construit aujourd'hui des lampes fonctionnant sur le courant alternatif et s'allumant directement.

La consommation de ces lampes est d'environ 0,25 watt par bougie; leur pouvoir éclairant, de 1000 à 3000 bougies.

Rayonnement de l'arc au mercure. — Le spectre émis par la lampe à vapeur de mercure contient en nombre considérable les radiations ultraviolettes; ces radiations forment plus de la moitié de son énergie lumineuse totale.

On peut dire qu'elle donne sensiblement tout l'ultraviolet : les raies de son spectre sont groupées aux longueurs mesurant : 3660 Å., 3341 Å., 3130 Å., 3025 Å., 2967 Å., 2805 Å., 2698 Å., 2653 Å., 2536 Å., 2483 Å., 2400 Å., 2302 Å. et 2262 Å.

(1) C. R., 10 juillet 1911.

L'intensité de son rayonnement croît très vite avec le voltage, d'où la nécessité de bien surveiller le régime de la lampe pendant les expériences.

Sélection des radiations. — Pour faire certaines études, il faut sélectionner les radiations ou des groupes de radiations.

M. Daniel BERTHELOT ⁽¹⁾ divise le spectre ultraviolet en trois régions :

Première demi-octave (ultraviolet solaire ou initial) 4000 Å. à 3000 Å. — Mêmes actions chimiques que les rayons bleus ou violets : effets tonifiants et non nocifs sur les êtres vivants qui sont acclimatés à ces radiations. Elles traversent des épaisseurs de 1^{mm} à 2^{mm} de verre ordinaire.

Deuxième demi-octave (ultraviolet moyen), 3000 Å. à 2000 Å. — Ce sont les radiations *abiotiques*, agents de dégradation de l'énergie, analogues aux ferments; elles traversent l'eau et déterminent surtout des réactions irréversibles.

Troisième demi-octave (ultraviolet extrême étudié), 2000 Å. à 1500 Å. — Ce groupe de rayons est abiotique aussi; ils ne traversent pas l'eau, mais traversent encore le quartz. Ils déterminent des réactions chimiques d'équilibre (dissociation des composés exothermiques : CO², H² O), formation des composés endothermiques (O³, H² O²). Ce sont des restaurateurs d'énergie.

Écrans. — Une feuille de viscose de 0^{mm},06 laisse passer les rayons de longueur d'onde supérieure à 2195 Å.

Avec un écran de verre ordinaire de 0^{mm},14 les dernières raies qui passent sont celles de 2607 Å. et 2573 Å.

Une membrane d'acétate de cellulose de 0^{mm},05 est transparente jusqu'à 2703 Å.

Une lame de verre de 0^{mm},07 ne laisse passer les rayons qu'à partir de 2913 Å.

M. D. BERTHELOT ⁽²⁾ indique comme écrans :

1^o Une couche d'eau distillée de 1^{mm} d'épaisseur qui arrête l'ultraviolet extrême;

⁽¹⁾ *Rôle de la lumière ultraviolette dans les réactions chimiques*, 1917.

⁽²⁾ *Loc. cit.*

2° Les solutions de chlorures, à divers titres, qui suppriment successivement les diverses portions de l'ultraviolet moyen. Des écrans de verre ordinaire de 0^{mm},14 d'épaisseur, ou de verre « uviol » permettent des séparations analogues;

3° Une lame de verre de 2^{mm} d'épaisseur ne laisse passer que l'ultraviolet initial.

M. Victor HENRI ⁽¹⁾ emploie les écrans suivants :

1° Le verre uviol violet de 3^{mm} d'épaisseur qui n'est transparent que depuis le violet 4400 Å jusqu'à l'ultraviolet 2981 Å;

2° L'écran de WOOD à la nitrosodiméthylaniline qui laisse passer, très affaiblis, les rayons entre 4150 Å. et 3100 Å.;

3° Une solution d'argent colloïdal pur électrique qui, sous 20^{mm} d'épaisseur, est absolument noire par transparence, mais laisse passer jusqu'aux très faibles longueurs d'onde;

4° Une solution d'acétone à 5 pour 100, sous une épaisseur de 5^{mm} ne laisse passer que les rayons visibles et ceux de $\lambda > 2144$ Å;

5° Une solution de phénylaniline à 0,8 pour 1000, sous 15^{mm} d'épaisseur, n'est transparente qu'aux radiations comprises entre 2344 Å et 2307 Å et à celles de $\lambda > 2800$ Å.

Par ce jeu varié d'écrans, on peut ne laisser passer que les radiations que l'on désire utiliser.

Dans nos recherches nous avons opéré avec l'émission totale d'une lampe en quartz à vapeur de mercure (le quartz est transparent jusqu'à $\lambda = 1850$) ⁽²⁾.

MÉCANISME DE L'ACTION PHOTOCHIMIQUE.

La diversité des actions photochimiques a donné lieu à de nombreuses explications du phénomène de photolyse.

I. EXPLICATION PAR LA CATALYSE. — Certains auteurs, comme BODENSTEIN ⁽³⁾, pensent que c'est une action purement catalytique;

⁽¹⁾ *C. R. Soc. biol.*, 15 juin 1912.

⁽²⁾ La fluorine laisse passer toutes les radiations ultraviolettes connues.

⁽³⁾ *Zeits. physik. Chem.*, t. 30, 1899, p. 140.

de nombreux faits, comme les réactions réversibles, les déplacements plus rapides vers un équilibre nouveau, semblent leur donner raison. Mais si l'on considère les réactions endothermiques provoquées par la lumière ultraviolette, cette théorie se trouve en défaut. Pour étudier rationnellement les réactions photochimiques, il faut se reporter à la classification qui a été établie par M. BERTHELOT.

1^o *Réactions exothermiques.* — Elles sont spontanées, irréversibles, accompagnées d'une perte d'énergie potentielle des systèmes. Dans ce cas, la lumière est vraiment un catalyseur : elle déclenche une réaction en puissance, elle lubrifie les frottements. Les réactions produites par la lumière solaire appartiennent généralement à ce groupe.

2^o *Réactions endothermiques.* — Elles sont accompagnées d'une élévation de l'énergie potentielle des systèmes et cet accroissement d'énergie est entièrement emprunté à la lumière incidente. La lumière ultraviolette permet de réaliser des réactions de ce type, notamment les réactions classiques de dissociation du tube chaud et froid sur CO^2 et H^2O .

II. EXPLICATION PAR LA THÉORIE DE LA « TEMPÉRATURE DE RADIATION ». — M. WIEN a proposé de caractériser chaque radiation par une température fictive dite *température de radiation*; c'est la température du corps noir dans le spectre duquel cette radiation correspondrait à la même puissance rayonnée.

Le célèbre physicien EINSTEIN ⁽¹⁾, parlant de cette théorie, écrivait en 1912 : « On devrait penser qu'une certaine densité minima de l'énergie électromagnétique est nécessaire pour provoquer la rupture d'une molécule par voie photochimique, et que l'ébranlement électromagnétique, produit par un rayonnement de faible densité, devrait être insuffisant pour provoquer cette dissociation. »

L'intensité de radiation jouerait donc le rôle de facteur d'intensité (potentiel) de l'énergie radiante. D'après cela, si l'on ne peut pas, par exemple, obtenir la dissociation de CO^2 et H^2O par une radiation rouge peu intense, on devrait pouvoir la réaliser avec une radiation rouge plus intense, ce qui est contraire à l'expérience.

(1) *Rapports de la Réunion de Bruxelles*, 1912, p. 430.

III. THÉORIE DE LA FRÉQUENCE VIBRATOIRE. — En réalité, ce n'est pas la quantité de lumière, l'intensité qui intervient; c'est la qualité de la radiation, sa fréquence.

M. Daniel BERTHELOT ⁽¹⁾, à qui nous devons cette manière de voir, écrivait en 1911 :

« La fréquence du mouvement vibratoire joue le rôle de potentiel dans un système radiant de même que la température dans un système thermique et le potentiel électrique dans un système électrisé. La notion de potentiel photochimique paraît s'appliquer aussi simplement à la décomposition par la lumière ou photolyse que la notion de potentiel électrique à la décomposition par l'électricité ou électrolyse. Avec les rayons ultraviolets, on obtient en quelques heures une multitude de réactions que l'arc électrique ou le Soleil, si prolongée que soit leur action, ne peuvent donner. Chaque décomposition photolytique exige un potentiel photochimique minimum, de même que chaque décomposition électrolytique exige un potentiel électrochimique minimum. Les deux cas sont comparables : pour décomposer l'eau il faut disposer d'une différence de potentiel d'environ $1^v,5$; un élément Daniel, prolongea-t-on son action pendant des mois, ne donne rien, tandis qu'avec deux éléments la décomposition commence de suite. »

Dans une autre publication, M. D. BERTHELOT ⁽²⁾, poursuivant l'exposé de sa doctrine, écrit encore :

« Dans le même ordre d'idées, j'ai remarqué que la décomposition du gaz iodhydrique, insensible dans le rouge, est déjà notable dans le bleu; que celle de l'acide bromhydrique, insensible à la lumière solaire, ne commence que dans l'ultraviolet moyen; et enfin que l'acide chlorhydrique exige l'ultraviolet extrême. Et j'ai noté que cet ordre de stabilité est le même vis-à-vis de la chaleur : HI, en effet, est sensiblement dissocié au-dessous du rouge naissant; H Br vers 700° ; et H Cl seulement au-dessus de 1500° . La même graduation se retrouve encore vis-à-vis de l'électricité : l'électrolyse de HI exige $0^v,5$; celle de H Br $1^v,0$, celle de H Cl, $1^v,4$.

⁽¹⁾ *Rev. gén. des Sciences*, 30 avril 1911.

⁽²⁾ *Rôle de la lumière ultraviolette dans les réactions chimiques* (*loc. cit.*).

» Il résulte de ce qui précède que la température de radiation est une notion illusoire et sans intérêt pour la photochimie. »

IV. THÉORIE DES RADIATIONS PRODUCTRICES ET DESTRUCTRICES. —

« J'en dirai autant, continue M. D. BERTHELOT, de la théorie ébauchée par certains physiciens, selon laquelle les équilibres chimiques pourraient s'expliquer par le prétendu antagonisme de radiations productrices et de radiations destructrices. L'expérience montre que les radiations bleues détruisent l'eau oxygénée; la décomposition est plus rapide dans le violet et l'ultraviolet initial; mais quand on arrive à l'ultraviolet extrême, on constate qu'il se produit, au contraire, de l'eau oxygénée aux dépens de l'eau ordinaire. De même les radiations visibles combinent le chlore et l'hydrogène; mais l'ultraviolet extrême dissocie partiellement H Cl en Cl et H . De là est née l'idée que les radiations ultraviolettes extrêmes ont souvent un effet chimique de sens opposé à celui des radiations visibles. On en conclut que dans un rayonnement complexe, tel que celui d'un arc électrique, d'une lampe à mercure, doit se produire un équilibre chimique qui dépendrait de la proportion relative des radiations productrices et destructrices dans la source.

» Cette idée suppose la méconnaissance de la distinction établie par M. BERTHELOT entre les deux catégories de réactions chimiques, les réactions de dégradation et les réactions de restauration d'énergie. A la température ordinaire, l'eau, le mélange de chlore et d'hydrogène sont des systèmes hors d'équilibre thermodynamique, qui tendent à disparaître spontanément et ne subsistent que grâce au frottement chimique (résistances passives). L'élévation de température atténue ces résistances; ainsi l'eau oxygénée, qui se conserve assez bien à la température ordinaire, se décompose déjà à 80° et encore plus vite à 100° . Par contre, les combustions à haute température, l'étincelle électrique, etc., produisent de l'eau oxygénée.

» Dira-t-on pour cela que les températures de 80° et 100° sont destructrices et les températures de 2000° - 3000° productrices d'eau oxygénée? Dira-t-on que dans le tube chaud et froid, dont les diverses régions sont à des températures inégales, se produisent des équilibres résultant de la coexistence des températures productrices et destructrices?

» L'élévation de fréquence (tout comme l'élévation de température)

agit de deux manières distinctes sur les phénomènes chimiques : en premier lieu, elle diminue les résistances passives; en second lieu, elle déplace l'équilibre. De là résultent les apparences de sens contraires signalées plus haut. En éclairant par des rayons de fréquence de plus en plus grande le mélange de chlore et hydrogène, on provoque sa combinaison lente dans le rouge, c'est-à-dire pour la fréquence 450 trillions, et instantanée dans le violet et l'ultraviolet. C'est que cette combinaison avait tendance à se faire d'elle-même; la lumière n'a fait que supprimer les résistances passives; celles-ci ont à peu près disparu à partir de la fréquence 700 trillions (bleu violacé). Dès lors, on pénètre dans la zone des équilibres chimiques vrais, et l'on se trouve en présence des réactions du second type (réactions réversibles).

» Si l'on élève encore la fréquence de manière à atteindre l'ultraviolet extrême, (fréquence 1500 trillions), on déplace l'équilibre chimique et H Cl se dissocie partiellement en Cl et H ; il semble donc qu'on revienne finalement à l'état d'où l'on était parti. »

En résumé, on peut dire : 1^o que les réactions du premier type (exothermiques) sont accélérées par l'élévation de fréquence comme elles le sont par l'élévation de température; il y a atténuation des résistances passives; 2^o que les réactions du second type (endothermiques) ne peuvent se faire qu'avec une énergie lumineuse élevée ($\lambda < 2000 \text{ \AA}$). Quelle que soit la durée d'exposition à des radiations de qualité inférieure, ces réactions ne se produisent pas.

Cependant il existe une différence caractéristique entre les réactions chimiques ordinaires et les réactions photochimiques : dans les premières la vitesse de réaction augmente en général avec la température suivant une loi exponentielle. On a observé, par exemple, pour de nombreux cas que, dans le voisinage de la température ordinaire, une élévation de température de 10^o faisait varier entre 2 et 3 le facteur

$$\frac{K_t + 10}{K_t} \quad (\text{coefficient de température}).$$

Dans la réduction de $\text{Fe}^2 \text{Cl}^6$ par l'acide oxalique, à la lumière, M. G. Lemoine a trouvé seulement 1,01 pour ce coefficient. M. D. Berthelot a trouvé le même résultat dans la photolyse du lévulose.

M. Daniel BERTHELOT explique cette différence par des considérations cinétiques :

On sait que, sous l'influence de la lumière, les électrons prennent des vitesses considérables (1070^{km} par seconde sous l'action de la lumière violette $4000 \text{ \AA}$. ; 1510^{km} sous la lumière ultraviolette $2000 \text{ \AA}$.). A 0° ces vitesses ne sont que de 1850^m par seconde pour l'hydrogène et 460^m pour l'oxygène. Cela explique facilement que l'élévation de température, qui accélère si fortement les réactions chimiques, n'ait que peu d'influence sur les réactions photochimiques.

La fréquence au contraire a une action puissante sur la vitesse des réactions photochimiques et l'accélération se manifeste sous une forme exponentielle comme l'action de la température sur les réactions chimiques. On peut donc considérer, avec M. D. BERTHELOT, un *coefficient de fréquence* analogue au *coefficient de température* et jouant le même rôle que lui.

Étant donnée l'analogie complète entre le facteur *fréquence vibratoire* et le facteur *température*, il ne paraît pas trop audacieux de considérer la possibilité d'une *entropie radiante* par analogie avec l'*entropie calorique*, comme l'ont fait D. Berthelot et Gaudechon.

On sait que, en appelant Q la quantité de chaleur, T la température, la dérivée dQ n'est pas intégrable; mais $\frac{dQ}{T}$ est intégrable : et l'on peut écrire $\frac{dQ}{T} = dS$ et $\int \frac{dQ}{T} = S$; c'est l'entropie calorique.

Si, maintenant, nous appelons W l'énergie radiante (analogue à la quantité de chaleur) et N la fréquence vibratoire (analogue à la température) $\int \frac{dW}{N} = S_v$ serait l'entropie radiante.

Comme l'entropie calorique, l'entropie radiante n'a pas de zéro et tend sans cesse à augmenter dans tous les processus irréversibles et notamment dans tous les processus naturels non accompagnés de compensation.

L'entropie radiante a les dimensions d'une énergie multipliée par l'inverse d'une fréquence, c'est-à-dire par un temps : c'est ce qu'on appelle une *action*.

D'après une conception indiquée par RANKINE et MAXWELL et développée par GIBBS et par M. LE CHATELIER, toute forme d'énergie peut être regardée comme le produit de deux variables : une variable de position et une variable de tension. La première peut être appelée

facteur de capacité et la seconde *facteur d'intensité* ou *potentiel énergétique*.

Pour l'énergie radiante Nh , le facteur d'intensité est la fréquence vibratoire N , et l'entropie radiante H est le facteur de capacité.

L'entropie radiante, ou action, offre bien le caractère commun à tous les facteurs de capacité, d'être proportionnelle à la masse du corps considéré.

Des expériences variées ont montré qu'il existe bien une loi des équivalents photochimiques analogue à la loi des équivalents électrochimiques de FARADAY et à la loi des équivalents en volumes de GAY-LUSSAC. D'après cette loi, dans toute réaction photochimique réversible, la rupture d'une valence correspond à la mise en jeu d'une même quantité d'action ou d'entropie radiante H .

Cette quantité a été établie par M. WARBURG dans ses expériences sur la formation photochimique de l'ozone et par M. D. BERTHELOT dans la décomposition des cétoles :

L'équivalent photochimique, rapporté à la molécule-gramme, est de 4×10^{-3} erg-seconde. Si l'on divise ce nombre par 62×10^{-22} , on a l'équivalent photochimique rapporté à la molécule vraie, $6,5 \times 10^{-27}$ erg-seconde. Ce nombre est justement la constante h de Planck (quantum vrai rapporté à l'atome); sa signification physique apparaît ici clairement.

L'énergie radiante entre bien dans les cadres généraux de l'énergétique et, récemment, M. L. DE BROGLIE ⁽¹⁾ est venu confirmer cette manière de voir de M. D. BERTHELOT.

De même que la chaleur tend à passer des corps chauds sur les corps froids, de même l'énergie radiante tend à passer des fréquences élevées aux fréquences moins élevées; c'est là le principe de la loi de Stokes et l'on peut, dans une certaine mesure, assimiler les fréquences aux températures.

En imaginant deux réservoirs remplis chacun d'un rayonnement monochromatique, on peut aisément constituer un cycle fermé par le transport alternatif d'un atome qui absorbe de l'énergie à un des rayonnements et en restitue à l'autre. On trouve pour l'expression du rendement maximum $\frac{\nu_2 - \nu_1}{\nu_2}$, expression tout à fait analogue à celle du cycle de Carnot.

⁽¹⁾ C. R., t. 173, 1921, p. 1160.

Les rayonnements jouent ici le rôle de sources chaude et froide, l'atome joue le rôle de l'eau dans la machine à vapeur. D'autre part, la quantité $\frac{\text{énergie fournie au rayonnement}}{\text{fréquence}}$ est analogue à l'entropie.

Cette façon de voir permet l'application du principe de CARNOT aux actions de la lumière, en substituant le degré de fréquence vibratoire au degré thermique. On introduit ainsi la notion d'un *potentiel photochimique* et on lui attribue des propriétés analogues à celles du potentiel électrique ou de l'élévation thermique.

Résonance photochimique. — Nous venons de voir que nous pouvons considérer les vibrations lumineuses comme des oscillations électriques d'une fréquence considérable. Les expériences de O. WIENER ⁽¹⁾ ont montré qu'on peut négliger le vecteur magnétique qui ne prend pas part aux phénomènes photochimiques.

Le résonateur est donc la molécule ou l'atome lui-même; c'est lui qui absorbe l'énergie lumineuse incidente. Ainsi s'explique l'absorption sélective des rayons actifs et de ceux-là seulement. L'énergie moléculaire ou atomique est donc augmentée d'une certaine quantité qui devient disponible pour effectuer le travail chimique dans les réactions endothermiques.

MM. BERTHELOT et GAUDECHON ont observé un phénomène très curieux : une sorte de catalyse de l'effet lumineux. Si l'on ajoute un sel d'uranium à un sel organique, la photolyse est accélérée (4 à 5 fois plus grande). De plus, la concentration en sel d'uranium paraît ne pas intervenir.

Il n'est pas étonnant que l'atome d'uranium soit particulièrement apte à présenter des phénomènes de résonance; d'après BECQUEREL le spectre des sels uranium représente la série des harmoniques d'une note fondamentale. L'atome d'uranium sera donc susceptible d'agir comme résonateur chaque fois qu'il sera frappé par des vibrations de même période que la période fondamentale ou une des harmoniques qui le caractérisent.

Nous avons observé nous-même un phénomène semblable dans le traitement des gousses vertes de vanille par la lumière ultraviolette : nous avons remarqué que l'odeur de vanilline apparaissait beaucoup

(1) *Wied Ann.*, t. 40, 1890, p. 203; t. 55, 1895, p. 225.

plus vite sur les gousses et était plus intense si, avant l'irradiation, nous leur faisons absorber un sel de manganèse en les plongeant quelques heures, par leur pédoncule, dans une solution de chlorure de manganèse.

Le manganèse est donc aussi un résonateur photochimique intéressant.

VOGEL ⁽¹⁾, puis WEIGERT ⁽²⁾ avaient déjà montré qu'il n'est pas absolument nécessaire que le rayon lumineux actif soit absorbé pour devenir efficace; il suffit que le système chimique modifiable soit en mélange intime avec une autre substance capable d'absorber la radiation. On appelle ces substances des *sensibilisateurs optiques*. C'est encore une sorte de résonateurs photochimiques.

On connaît toute la variété de sensibilité aux diverses radiations des plaques photographiques suivant l'addition de diverses de ces substances : ainsi l'éosine sensibilise pour les rayons verts et jaune vert, l'érythrosine pour les rayons jaunes, le chlorure de cyanine pour les rayons rouges et orangés. D'après WEIGERT, un gaz peut aussi servir de sensibilisateur optique : les combinaisons hydrogène et oxygène, gaz sulfureux et oxygène, la décomposition de l'ozone sont accélérées par la présence de chlore, par les radiations qu'absorbe ce gaz.

Le Dr P. ACHALME ⁽³⁾ se demande si la résonance a seulement pour but d'amplifier la vibration et d'en augmenter l'efficacité sur les molécules voisines, ou bien de provoquer l'émission d'électrons qui agiraient directement ou indirectement sur les substances traitées.

« Il y a probablement, dit cet auteur, une ventilation à faire entre les résultats de l'action directe des rayons ultraviolets sur une substance déterminée et ceux de l'action indirecte des électrons libérés d'une substance voisine. Cette distinction présente une importance considérable au point de vue de la compréhension du rapport si intime entre l'action des vibrations de l'éther et les phénomènes vitaux.

Persistance de l'action catalytique lumineuse. — La persistance des

⁽¹⁾ *Wied. Ann.*, t. 43, 1891, p. 449.

⁽²⁾ *Die Chemischen Wirkungen des Lichtes*, Stuttgart, f. Ende, 1911.

⁽³⁾ *Électronique et biologie*, 1913.

propriétés photochimiques des substances insolées est un phénomène fréquemment observé : on connaît l'impressionnabilité des plaques photographiques au contact de certaines substances exposées longtemps à la lumière (papier, porcelaine). Ce cas, signalé par NIEPCE DE SAINT-VICTOR n'est pas typique, car il pourrait s'expliquer par une phosphorescence invisible (1). Il n'en est pas de même dans le cas des gaz, et nous avons là une réelle persistance photochimique.

Dès 1844, DRAPER avait signalé que le chlore insolé peut se combiner à l'hydrogène même dans l'obscurité. Ces expériences furent partiellement infirmées par BECQUEREL et FRÉMY qui constatèrent que seul le chlore humide possède cette propriété. BURGESS et GHAPMAN, puis WEIGERT, ont établi que, dans le chlore insolé, il se produit des centres de réactions susceptibles de persister un certain temps dans l'obscurité; ces centres possèdent toutes les propriétés des ions gazeux et peuvent condenser un jet de vapeur.

Nous savons que la lumière ultraviolette est susceptible d'ioniser fortement les gaz possédant un spectre d'absorption.

« Par analogie, dit le Dr P. ACHALME (2), on peut admettre avec WEIGERT que des noyaux semblables se forment dans les corps liquides, tels que le brome, ou solides, tels que les plaques photographiques.

» Il semble donc qu'il y a lieu de généraliser ce mode d'action de la lumière et d'attribuer l'action photochimique à une mise en mouvement des électrons interatomiques. L'analogie serait ainsi complète avec l'action de la chaleur, de l'électricité et des autres catalyseurs, diastases, etc. »

Essai d'explication du mécanisme photochimique des plantes.

La fonction chlorophyllienne, qui est la source de vie de tout végétal vert, consiste essentiellement dans la fixation de CO_2 de l'air et dans sa transformation en composés hydrocarbonés qui ont emma-

(1) GUSTAVE LEBON décrit, sous ce nom, des phosphorescences qui ne sont pas visibles soit parce que leur radiation n'appartient pas au spectre visible, soit qu'elles appartiennent à cette région du spectre, mais, dans ce cas, leur intensité est trop faible pour impressionner notre rétine.

(2) *Loc. cit.*

gasiné plus d'énergie utilisable que n'en contenait le corps assimilé.

L'acide carbonique, qui est le terme ultime de l'oxydation du carbone, semble avoir épuisé toute sa réserve d'énergie potentielle chimique. Il faut donc redonner à l'atome de carbone une énergie nouvelle capable de le faire entrer, par de nouvelles combinaisons, dans le cycle vital. C'est la radiation lumineuse qui va la lui rendre, car la chlorophylle est le seul laboratoire capable de fermer le cycle du carbone, sous l'action de la lumière solaire. Une région très limitée du spectre est seule utilisée (6750 Å. à 6350 Å.). Nous verrons, qu'avec l'ultraviolet extrême, MM. D. BERTHELOT et GAUDECHON sont arrivés aux mêmes synthèses que la plante avec sa chlorophylle et la lumière solaire.

Certains auteurs voient dans la sélection des radiations absorbées par la chlorophylle le secret du chimisme de la plante; il est probable que cette électivité de l'absorption est à considérer étant données les actions chimiques différentes des diverses radiations. La bande d'absorption isolerait les rayons actifs, soit en arrêtant les rayons nuisibles à l'action chimique chlorophyllienne (théorie de l'écran), soit en absorbant directement les radiations qui lui sont nécessaires (théorie du sensibilisateur).

La *théorie de l'écran*, soutenue par PRINGSHEIM ⁽¹⁾ est manifestement erronée et ses affirmations n'ont pu être vérifiées par l'expérience.

Il en est autrement de la *théorie du sensibilisateur*, préconisée par TIMIRIAZEFF ⁽²⁾ qui semble bien plus près de la vérité. La chlorophylle paraît agir comme un sensibilisateur optique; et la célèbre expérience de Ed. BECQUEREL illustre éloquemment cette façon de voir: Cette expérience, qui date de 1874, consiste à incorporer des pigments chlorophylliens dans l'émulsion sensible d'une plaque photographique. On impressionne la plaque ainsi préparée au moyen d'un spectre continu; et, au développement, on voit apparaître les bandes caractéristiques de la chlorophylle. L'énergie lumineuse a donc été absorbée et fixée au niveau des bandes d'absorption.

La chlorophylle absorbe donc l'énergie lumineuse des radiations

⁽¹⁾ *Jahresb. agrik. chem.*, t. 10, 1887, p. 145.

⁽²⁾ *Ann. Chim. Phys.*, 5^e série t. 12, 1877, p. 355, et *C. R.*, t. 96, 1883, p. 375.

qu'elle a sélectionnées et elle rend cette énergie prête à être utilisée par le système chimique dont elle fait partie.

En somme, nous arrivons à montrer que le problème de la chimie chlorophyllienne est mieux posé, plus mathématiquement posé; mais la solution n'en est pas néanmoins trouvée. Nous ne marchons plus à tâtons dans le chaos et dans l'obscurité; de larges et fécondes voies sont tracées, faiblement illuminées par les connaissances acquises et les faits observés.

D. BERTHELOT et GAUDECHON ont jeté un éclair dans cette obscure clarté par leur remarquable synthèse des hydrates de carbone, justement à partir de CO^2 et H^2O , par les rayons ultraviolets. Cette synthèse se produit en quatre phases :

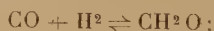
1^o Décomposition réversible de CO^2 ,



2^o Décomposition réversible de H^2O ,



3^o Combinaison réversible de CO et H ,



4^o Polymérisation de l'aldéhyde formique pour donner les hydrates de carbone,



Pourtant ces réactions ne se produisent que par les rayons de courte longueur d'onde et la plante accomplit les mêmes transformations sous la lumière ordinaire du Soleil.

C'est que la plante a des moyens d'abaisser le potentiel ou facteur d'intensité de l'énergie; par des catalyseurs qui sont peut-être les diastases. Dans une réaction chimique ordinaire, ce facteur est la température; dans une réaction photochimique, telle que la fonction chlorophyllienne, c'est la fréquence vibratoire.

Une autre question passionnante se pose encore : Comment se fait-il qu'une plante produise de la coumarine, une autre de la strychnine, ou de la brucine, ou de l'aucubine, ou de l'arbutine ou de la coniférine...?

« Si la réaction se passait dans nos laboratoires, dit le

Dr ACHALME ⁽¹⁾, la probabilité de la formation de tel ou tel corps serait principalement déterminée par la loi du hasard des chocs moléculaires. Mais il apparaît bien que, suivant les espèces végétales, tel résultat est obtenu de préférence à tel autre. La nature vitale de la réaction est donc caractérisée par une coordination dans ces chocs moléculaires et leur utilisation dans un sens déterminé.

» L'essence même du phénomène physico-chimique n'étant nullement modifiée, c'est dans les facteurs de cette coordination que réside probablement le mystère de la vie. »

⁽¹⁾ *Loc. cit.*

DEUXIÈME PARTIE.

CHAPITRE I.

ACTIONS PHYSIQUES DES RAYONS ULTRAVIOLETS.

Variation de la force électromotrice d'un élément Weston en quartz sous l'influence de la lumière ultraviolette ⁽¹⁾.

Les rayons ultraviolets ayant une action chimique puissante et variée, il était naturel de penser à la possibilité d'une modification dans les constantes d'une pile électrique, qui n'est en réalité qu'un système chimique. Il semblait possible aussi de produire une action purement physique. On sait, en effet, que si deux électrodes identiques, placées dans un électrolyte et se trouvant dans les mêmes conditions physiques ne peuvent présenter de différence de potentiel, il n'en est pas de même si les deux électrodes ne se trouvent pas dans les mêmes conditions physiques : compression d'une électrode ou chute sur l'une d'elle d'un flux d'énergie rayonnante; on a alors une différence de potentiel, et un courant électrique si l'on ferme le circuit. Lorsque le rayonnement cesse, la force électromotrice diminue rapidement surtout en circuit fermé.

Les actions photochimiques de ce genre dépendent inégalement de la longueur d'onde suivant les substances : RIGOLLOT a observé, par exemple, que pour le sulfure d'argent l'action la plus vive avait lieu avec les rayons infrarouges tandis que pour l'iodure de cuivre ce sont les rayons ultraviolets qui sont les plus actifs.

(1) JEAN POGNET, JOSEPH SEGOL et EMILE SEGOL, *C. R.*, 29 décembre 1913.

Nous avons choisi la pile de Weston parce qu'elle est très peu sensible aux variations de température et aussi à cause de son petit volume qui permet aux radiations d'agir dans toute son épaisseur. Mais le verre étant opaque pour les rayons de courte longueur d'onde, nous avons fait construire un élément en quartz du même type que l'élément normal ⁽¹⁾ de Weston.

Avant de soumettre notre pile à l'action des rayons ultraviolets, on a mesuré sa force électromotrice et elle a été trouvée toujours supérieure à celle de l'élément étalon : 1^{volt},0252, au lieu de 1 volt.

Dans les expériences que nous allons rapporter, toutes les mesures ont été faites avec la collaboration de M. l'Ingénieur électricien PEYRONNET, au moyen d'un potentiomètre de Carpentier aimablement mis à notre disposition à l'École Supérieure d'Électricité de Paris. Ces expériences ont été entreprises avec la collaboration de mes jeunes amis SEGOL JOSEPH, Ingénieur chimiste et SEGOL EMILE, Ingénieur électricien.

Expérience. — Si donc nous plaçons notre élément Weston en quartz à 12^{cm} du brûleur d'une lampe en quartz à vapeur de mercure Cooper-Hewitt, fonctionnant sous 110 volts et 4 ampères et si nous mesurons d'instant en instant sa force électromotrice, elle descend à un minimum de 1^{volt},0192 après 30 min. 10 sec. d'exposition.

Le Tableau ci-après donne les forces électromotrices lues au potentiomètre, les températures au moment de chaque lecture et les forces électromotrices corrigées d'après l'équation de correction de températures :

$$E_0 = 1,0183 - 0,000038(\theta - 20) - 0,00000065(\theta - 20)^2 \text{ volt.}$$

Dès que l'élément a été soustrait à l'action de la lumière ultraviolette, sa force électromotrice remonte; elle met 40 min. 20 sec. pour reprendre sa valeur primitive : 1^{volt},0252.

(1) Un élément normal est composé de $M - M SO_4 - Hg^2 SO_4 - Hg$ (M est un métal quelconque). Dans l'élément Weston, le métal M est du cadmium; dans l'élément Clark, c'est du zinc.

Latimer Clark a eu le grand mérite d'indiquer le sulfate mercurieux comme dépolarisant satisfaisant à toutes les conditions.

*Tableau des températures, des forces électromotrices lues,
des forces électromotrices corrigées et des temps.*

Températures.	Temps d'exposition		Forces électromotrices	
	minutes.	secondes.	lues.	corrigées d'après θ.
26 ⁰	0	0	volt 1,0252	volt 1,0254
»	1	30	1,0250	1,0252
27,5	2	30	1,0248	1,0251
»	3	15	1,0246	1,0249
»	4	15	1,0244	1,0247
29	5	25	1,0242	1,0245
»	6	15	1,0240	1,0244
30,5	7	55	1,0237	1,0241
»	8	55	1,0234	1,02375
32	10	10	1,0230	1,02355
»	11	15	1,0227	1,02325
33	12	55	1,0224	1,0230
»	14	0	1,0221	1,0227
34,5	16	55	1,0215	1,02215
35	17	35	1,0210	1,02175
36	19	55	1,0206	1,02135
»	21	40	1,0204	1,02125
37	23	10	1,0201	1,02095
38	25	15	1,0197	1,02055
39	27	40	1,0195	1,02045
»	29	5	1,0193	1,0203
40	30	10	1,0192	1,0202

Arrêt de l'expérience ou plutôt de l'action des ultraviolets; le voltage va remonter peu à peu à sa valeur primitive, comme le montre la suite du Tableau :

Températures.	Temps d'exposition		Forces électromotrices	
	minutes.	secondes.	lues.	corrigées d'après θ.
39,5 ⁰	31	30	volt 1,0194	volt 1,0204
38	33	15	1,0197	1,0206
»	34	15	1,0199	1,0208
»	36	05	1,0207	1,0215
36	36	45	1,0209	1,0217
»	38	0	1,0211	1,0218
35	39	0	1,0213	1,0220
»	40	0	1,0215	1,0222

Températures.	Temps d'exposition		Forces électromotrices	
	minutes.	secondes.	lues.	corrigées d'après θ .
34°	41	0	1,0217	1,02236
33°	42	0	1,0219	1,0225
»	42	30	1,0220	1,0226
32°	43	30	1,0221	1,02268
»	45	0	1,0223	1,02285
»	46	10	1,0225	1,02305
»	47	0	1,0226	1,02315
30°	48	5	1,0228	1,02325
»	49	0	1,0229	1,02335
»	50	0	1,0232	1,02365
»	51	05	1,0235	1,02315
»	53	0	1,0236	1,02405
27°	54	30	1,0238	1,0241
»	55	30	1,0239	1,0242
»	56	0	1,0240	1,0243
»	57	30	1,0241	1,0244
20°	70	30	1,0252	1,02254

L'examen des chiffres de ces Tableaux nous montre que la force électromotrice de la pile irradiée va en décroissant d'une façon à peu près régulière, mais un peu plus lentement au commencement et vers la fin de l'expérience.

Lorsqu'on soustrait l'élément à l'action de la lumière ultraviolette la force électromotrice remonte, mais plus lentement qu'elle n'était descendue : elle met 40 min. 20 sec. pour remonter à son voltage initial, du voltage où elle était descendue en 30 min. 10 sec.

Nous avons construit les courbes représentant le phénomène : 1° pendant l'exposition aux ultraviolets (courbe I); 2° après l'arrêt de l'irradiation (courbe II). Nous avons obtenu les courbes ci-après, en portant les forces électromotrices en ordonnées et les temps en abscisses.

En observant la courbe I, nous remarquons qu'elle présente un point d'inflexion en A. Une telle courbe (y) peut être prise comme la somme algébrique des deux exponentielles :

$$y_1 = \lambda_1 e^{-\alpha t},$$

$$y_2 = \lambda_2 e^{-\beta t},$$

en prenant y_2 , par exemple, comme négatif.

L'équation générale d'une telle courbe est :

$$y = \lambda_1 e^{-\alpha t} + \lambda_2 e^{-\beta t},$$

α et β étant positifs et λ_1 et λ_2 de signes contraires.

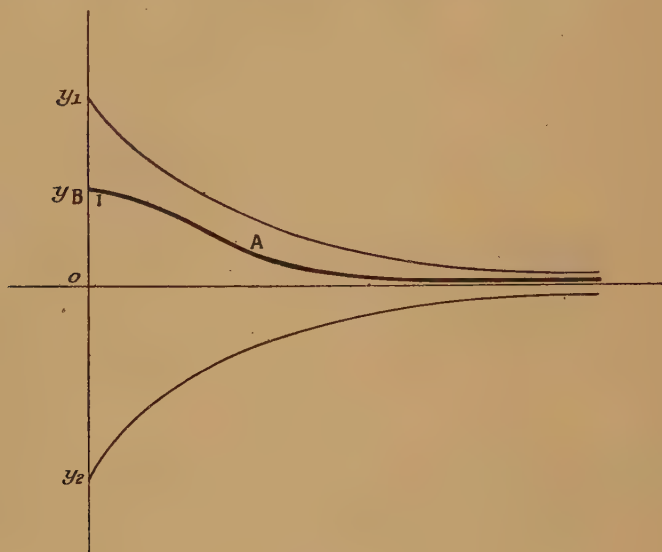


Fig. 1.

Le point d'inflexion est donné par la résolution, si possible, de l'équation :

$$\lambda_1 \alpha^2 e^{-\alpha t} = -\lambda_2 \beta^2 e^{-\beta t},$$

$$\overline{OB} = \lambda_1 + \lambda_2 \quad (\lambda_1 \text{ ou } \lambda_2 \text{ devant être négatif}).$$

De l'examen de cette courbe on peut tirer les hypothèses suivantes :

A. Il pourrait y avoir échange d'énergie (électrique $\rightleftharpoons$ chimique) à l'intérieur de la pile, échanges provoqués par la lumière ultra-violette et pouvant correspondre :

1° A deux réactions différentes; les quantités d'énergie produites par l'une étant absorbées par l'autre;

2° A des variations se produisant autour (en deçà et au delà) d'un état d'équilibre. Notre courbe a, en effet, l'allure représentative d'un mouvement pendulaire amorti;

3° Les échanges seraient contrariés par une perte continuelle d'énergie.

Force électromotrice.

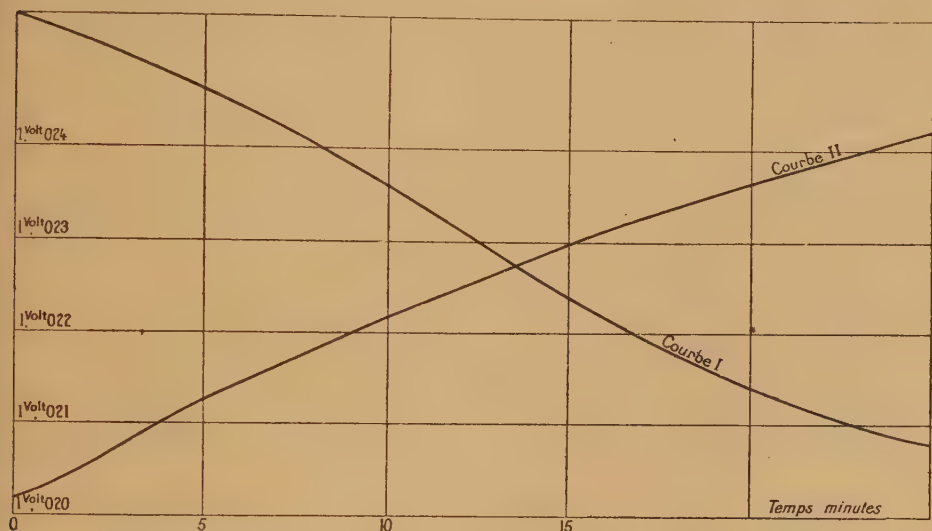


Fig. 2. — Courbes représentatives de la variation de la F. E. M. d'un élément Weston en fonction : 1° de la durée d'exposition aux U. V. (courbe I); 2° de la durée de soustraction aux U. V.

B. Il pourrait se produire, à l'intérieur de la pile, un couple électrique antagoniste au couple principal. La formation de ce couple serait réglée par la loi exponentielle ci-dessus.

L'équation de la formation de ce couple, en fonction du temps, serait alors :

$$\lambda_1 + \lambda_2 - (\lambda_1 e^{-\alpha t} + \lambda_2 e^{-\beta t}) = y.$$

Les rayons ultraviolets interviendraient pour créer ce couple dont la valeur finale serait OB, et l'établissement en serait gêné par un frottement d'une espèce particulière.

On pourrait objecter que les actions que nous avons observées sur la pile sont dues seulement aux variations de température; mais on remarquera que, pour l'élément Weston, ces variations sont de l'ordre du dix-millième tandis que celles produites par la lumière ultraviolette atteignent la deuxième décimale.

L'examen de la courbe nous montre qu'il y a une résistance, une

sorte de démarrage au début de l'expérience, pendant les 13 premières minutes; ensuite le phénomène suit sa marche descendante d'une façon très régulière, avec une allure nettement exponentielle.

Il ne nous semble pas qu'il y ait eu une action physique proprement dite, une action électrique qui se serait manifestée brusquement au début de l'expérience; il y a eu plutôt une action photochimique sur le dépolarisant de la pile, action réversible puisque la pile a pu reprendre sa force électromotrice initiale après qu'elle a été soustraite à l'action des ultraviolets. Nous avons constaté en effet que le sulfate mercurieux était fortement noirci du côté insolé et il est facile de l'observer encore sur l'élément normal que nous avons conservé.

Dans des expériences sur les sels de mercure, décrites plus loin, nous avons remarqué que le sulfate mercurieux est transformé en sulfate mercurique et mercure; la réaction est réversible; il y a donc une limite et c'est bien ce que montre l'allure asymptotique de la courbe I.

Si nous avons eu la possibilité de refaire facilement de pareilles mesures de haute précision, nous nous proposons d'observer ce qui se passerait si on n'irradiait qu'un des pôles en protégeant l'autre par un écran opaque aux ultraviolets. Nous aurions ensuite étendu nos observations à d'autres systèmes de piles, en particulier à celles qui n'exigent que des solutions peu concentrées. Nous nous proposons d'y revenir.

CHAPITRE II.

ACTIONS CHIMIQUES.

Nous grouperons les phénomènes observés en six paragraphes :

- I. Phénomènes de catalyse.
- II. Modifications allotropiques.
- III. Oxydations.
- IV. Réductions.
- V. Décomposition de l'eau de laurier-cerise.
- VI. Photolyse du chlorure mercurique dissous et de quelques sels de mercure.

I. — Phénomènes de catalyse.

Le mot de *catalyse* fut introduit pour la première fois dans la Science par BERZÉLIUS, en 1836, puis il retomba dans l'oubli et ne fut repris que par W. OSTWALD il y a quelque trente ans; cependant il paraît acquis que la première observation catalytique est de KIRCHHOFF ⁽¹⁾, pharmacien à Saint-Petersbourg, qui parvint à saccharifier l'amidon par un acide étendu, lequel, remarque-t-il, ne subit aucune modification.

En 1860, M. BERTHELOT consacre, dans son « *Traité de Chimie organique basée sur la synthèse* », plus de 120 pages à la catalyse et on les croirait écrites d'hier.

Dans notre Partie historique, nous avons longuement parlé des actions catalytiques de la lumière; les catalyses obtenues par les rayons ultraviolets sont encore plus nombreuses et plus actives.

Ces dernières années, il a été publié à ce sujet des travaux très nombreux.

Dans ce Chapitre, nous apportons la modeste contribution de nos recherches personnelles.

1. ACCÉLÉRATION DE LA VITESSE D'INTERVERSION DU SACCHAROSE EN PRÉSENCE DES ACIDES. — Dans l'action des rayons de courte longueur d'onde sur l'hydrolyse du saccharose par les acides, nous avons une action de pure catalyse.

On sait en effet que cette réaction s'opère sous l'action des acides seuls; la lumière solaire intervient déjà comme catalyseur et la lumière ultraviolette comme un catalyseur plus puissant encore comme vont le montrer les expériences que nous allons décrire.

La lumière solaire seule ne suffit pas à provoquer l'inversion du saccharose, alors que les rayons ultraviolets seuls la produisent et vont même plus loin puisqu'ils décomposent les hexoses formés, comme l'ont montré D. BERTHELOT et GAUDECHON, VICTOR HENRI et A. RANC.

Mais la lumière solaire peut accélérer l'inversion d'une solution acide de saccharose.

(1) Cité in *Schweiggers Berträge*, t. 4, 1812, p. 111.

En 1900, GILLOT (1) avait déjà étudié « la marche de l'inversion du saccharose par les acides minéraux dans ses rapports avec la nature et l'intensité des rayons lumineux ».

Cet auteur exposait à la lumière les solutions de saccharose acidulées, sous des écrans liquides colorés qui sélectionnaient les radiations. Il comparait les vitesses de réaction ainsi observées avec les vitesses dans l'obscurité complète. Il indique les résultats suivants :

	Pouvoir rotatoire.
Obscurité absolue.....	+20,31
Solution de $\text{SO}^4 \text{ Cu}$ diluée.....	+15,51
— — — de $\text{SO}^4 \text{ Cu}$ concentrée.....	+17,51
Eau distillée.....	+17,51
— acide rosolique.....	+18,21
— violet de méthyle.....	+18,21
— chlorure de cuivre.....	+18,21

Il y a une accélération manifeste surtout dans la région bleue et violette du spectre; mais dans ces expériences il y a un facteur qui varie beaucoup, c'est la température pendant l'insolation; et c'est une grosse cause d'erreur qui diminue beaucoup la valeur des conclusions de ce travail.

Un peu plus tard, NEUBERG (2) observa l'intervention du saccharose par la lumière en présence de sels d'uranium et de sels ferriques.

Avant d'aborder la relation des faits que nous avons observés, nous croyons nécessaire d'exposer les principales recherches sur l'inversion du saccharose activée par la lumière ou provoquée par la lumière ultraviolette.

Pour expliquer notre manière d'opérer, à 25^{cm} ($T = 40^{\circ}$ -45^o) de la lampe, au risque de perdre l'effet des radiations les plus actives, nous dirons quelques mots de l'auto-inversion qui commence à se produire vers 50^o.

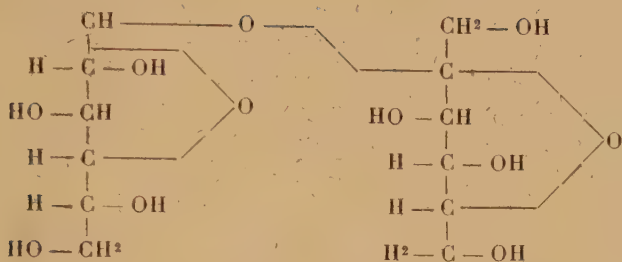
Auto-inversion du saccharose. — Le saccharose ou sucre de canne est un biose non réducteur auquel FISCHER (3) assigne la formule

(1) Acad. Roy. de Belg., 1900, p. 863.

(2) Biochem. Zeit., t. 13, 1908, p. 305, et t. 29, 1910, p. 279.

(3) Ber. der d. Chem., t. 26, 1893, p. 2400.

développée suivante :



C'est un corps à la fois alcool octatomique, éther-oxyde et anhydride interne. Il est à prévoir que l'action de la lumière sur un pareil édifice moléculaire donnera des produits nombreux qui pourront gêner les résultats observés.

Sous l'influence des agents d'hydratation, la molécule du saccharose se dédouble en une molécule de *d*-glucose et de *d*-fructose ou lévulose :



C'est en 1849 que DUBRUNFAUT ⁽¹⁾ montra que le sucre interverti n'est pas simple comme le croyaient MITSCHERLICH et SOUBEIRAN. Plus tard, en 1856, le même auteur ⁽²⁾ indiqua le moyen de séparer les deux hexoses de dédoublement, en faisant leurs sels de chaux (glucosate soluble, lévulosate insoluble).

L'inversion du saccharose s'obtient facilement et l'on peut dire que c'est, à ce point de vue, le plus fragile de tous les polyoses connus ⁽³⁾.

En examinant la formule développée du saccharose et en y constatant la présence d'une fonction éther-oxyde, il était normal de penser que l'inversion pouvait être un phénomène comparable à l'hydrolyse d'un éther qui fixe de l'eau en dégageant de la chaleur. FLEURY ⁽⁴⁾ et PETIT ⁽⁵⁾ ont, en effet, montré que la réaction est exothermique. C'est un phénomène lent et facile à observer.

⁽¹⁾ *C. R. Acad. des Sc.*, t. 29, 1849, p. 51.

⁽²⁾ *C. R. Acad. des Sc.*, t. 42, 1856, p. 902.

⁽³⁾ MAQUENNE, *Les sucres et principaux dérivés*.

⁽⁴⁾ *Ann. Chim. et Phys.*, t. 7, 1876, p. 404.

⁽⁵⁾ *C. R. Acad. des Sc.*, t. 134, 1902, p. 111.

Auto-inversion du saccharose. — SOUBEIRAN ⁽¹⁾ étudia le premier les changements moléculaires que le sucre de canne subit sous l'action de l'eau et de la chaleur : « Le temps, disait-il, est un élément de la transformation. L'action combinée de l'eau et de la chaleur peut être assimilée aux phénomènes qui se produisent sous l'action des acides étendus; seulement comme l'eau n'a qu'une action très faible, la chaleur et le temps doivent nécessairement lui venir en aide. »

M. BERTHELOT avait observé qu'il se formait très lentement du « sucre de raisin ⁽²⁾, en chauffant du sucre de canne à 100° en présence de très peu d'eau. DUMAS connaissait aussi cette auto-inversion par l'eau, maintenue à 100°, pendant 15 à 20 heures.

MAUMENÉ ⁽³⁾ et BÉCHAMP ⁽⁴⁾ avaient même cru voir l'inversion du saccharose se produire dans l'eau froide; mais BÉCHAMP ⁽⁵⁾ reconnaît son erreur quelques années plus tard; l'hydrolyse qu'il avait observée provenait de micro-organismes qui avaient ensemencé les liquides d'expériences.

En réalité, on peut affirmer avec RAYMANN ⁽⁶⁾ que le saccharose pur ne s'hydrolyse pas dans l'eau pure et froide et, même à l'ébullition, il n'y a inversion que si la conductivité de la solution est assez forte. On admet que l'inversion du saccharose, dans ces conditions, est due à ses propriétés très légèrement acides.

Enfin LINDET ⁽⁷⁾ a remarqué que l'inversion est plus rapide dans l'eau distillée aérée que dans l'eau privée d'air par l'ébullition.

Action des rayons de courte longueur d'onde sur le phénomène d'inversion. — Dans nos expériences, pour éviter l'auto-inversion, nous avons toujours opéré à des températures inférieures à 50° (40° à 50°), en éloignant suffisamment nos récipients de la lampe à

⁽¹⁾ *J. de Pharm.*, 3^e série, t. II, 1842, p. 1 et 89.

⁽²⁾ *Traité de Chimie.*

⁽³⁾ *C. R. Acad. des Sc.*, t. 33, 1854, p. 914.

⁽⁴⁾ *C. R.*, t. 4., 1855, p. 430.

⁽⁵⁾ *Ann. Chim. phys.*, 3^e série, t. 54, 1858, p. 28.

⁽⁶⁾ *Chem. Zent.*, t. I, 1897, p. 219 et 608; t. II, p. 476.

⁽⁷⁾ *Bull. Ass. Chim. de sucreries*, 3^e série, t. 54, 1858, p. 28.

mercure. Nous dirons aussi ce qui se passe lorsqu'on se rapproche de la lampe, la température étant de 80°-85°.

Dès 1884, DUCLAUX ⁽¹⁾ admettait que la lumière avait une action accélératrice sur l'inversion par les acides minéraux. Avant lui, RAOULT ⁽²⁾, puis KREUSSLER ⁽³⁾ avaient étudié cette action lumineuse; mais leurs résultats, contradictoires d'ailleurs, ont été contestés.

Les premières expériences avec les ultraviolets datent d'août 1910 et furent réalisées par D. BERTHELOT et GAUDECHON ⁽⁴⁾ qui trouvèrent dans les produits de la photolyse du sucre de canne : du méthane, de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, dans des proportions intermédiaires entre celles que ces auteurs avaient obtenues dans la photolyse séparée du glucose et du lévulose purs.

En 1911, EULER et OHLSEN ⁽⁵⁾ observèrent que la vitesse d'inversion par la lumière ultraviolette croissait avec le temps; ils attribuèrent cette accélération à la formation d'acide qui agit ensuite sur l'intervention.

VICTOR HENRI, BIERRY ET RANC ⁽⁶⁾ ont aussi étudié ce phénomène et ils conclurent de leurs recherches : que les rayons ultraviolets hydrolysent les solutions aqueuses de saccharose et produisent une série de réactions d'hydrolyse, d'oxydation, de décomposition donnant un ensemble de corps parmi lesquels on trouve : l'aldéhyde formique, l'oxyde de carbone, des acides et des produits à fonction aldéhydrique.

2. CATALYSE DE L'INVERSION PAR LES ACIDES, A L'AIDE DES RAYONS ULTRAVIOLETS. — Pour éviter l'action possible des sels minéraux, nous avons employé du sucre de canne recristallisé et plusieurs fois lavé à l'alcool à 95° chaud, puis à l'alcool froid, essoré puis séché à l'étuve. Nous avons vérifié qu'un tel produit ne réduisait

⁽¹⁾ *Ann. Inst. agr.*, 1884-85, p. 233.

⁽²⁾ *C. R. Acad. des Sc.*, t. 73, 1871, p. 1049.

⁽³⁾ *Ber. der d. Chem.*, t. 8, 1875, p. 93.

⁽⁴⁾ *C. R.*, 1^{er} août 1910.

⁽⁵⁾ *J. Chim. phys.*, t. 9, 1911, p. 417.

⁽⁶⁾ *C. R. Acad. des Sc.*, t. 152, 1911, p. 535 et 1629; RANC, *Thèse Sciences*, Paris, 1914.

pas la liqueur de Fehling; une solution à 5 pour 100 avait un pouvoir rotatoire de $+66^{\circ},5$ à 20° .

Nous avons opéré sur des solutions à 5 pour 100 et à 10 pour 100 de ce saccharose dans l'eau distillée bouillie, et, pour chacune de ces concentrations, nous avons fait des essais en utilisant comme acides HCl et $\text{SO}^4 \text{H}^2$.

Pour chaque série d'expériences les liqueurs étaient réparties dans des tubes à essai en quartz et placées à 25^{cm} de la lampe à mercure. On exposait chaque fois 8 à 10 de ces tubes à essais contenant la même liqueur; chacun servait pour une mesure. De cette façon on évitait les causes d'erreurs que l'on peut introduire en faisant divers prélèvements dans le même récipient. Un tube témoin, en verre ordinaire, était exposé en même temps et un autre tube, en verre aussi, restait à la température du laboratoire.

La température sous la lampe, à la distance où nous avons opéré, n'a jamais dépassé 40° et, dans ces conditions, le phénomène d'auto-inversion ne pouvait pas intervenir.

Les premières mesures ont été effectuées après 30 minutes d'exposition; les suivantes toutes les heures, puis toutes les 2 heures. On faisait, sur le contenu de chaque récipient, un dosage du sucre interverti par la méthode de Bertrand et une mesure polarimétrique.

Les Tableaux suivants contiennent toutes les données numériques obtenues :

a. Inversion par HCl — solutions à 5% de saccharose + 2% de HCl.

Les dosages sont faits sur 5^{cm^3} de liquide.

Durée d'exposition.	Températures.	Cuivre réduit p. 100^{cm^3} de fehling.	Polarisation (tube de 20^{cm}).	Cuivre réduit dans le tube témoin.
		mg		mg
30 minutes.....	26°	280,8	$+5,2$	91,2
1 heure.....	29	288,2	$+5$	94,6
2 heures.....	32	303,1	$+4,4$	99,8
6 ».....	38,5	383,1	$+0,2$	112,1
10 ».....	»	388,2	0,0	128,3
12 ».....	39	399,2	$-0,2$	130,6
14 ».....	38,5	429,6	$-3,4$	145,1
16 ».....	»	492,0	$-7,2$	158,2

b. Inversion par SO^4H^2 — solution à 10 0/0 de saccharose + 2 0/0 SO^4H^2 .

Les dosages sont faits sur 5cm³ de liquide.

Durée d'exposition.	Températures.	Cuivre réduit p. 100cm ³ de fehling.	Polarisation (tube de 20cm).	Cuivre réduit dans le tube témoin.
	°	mg	°	mg
30 minutes.....	27	295,6	+ 21,2	101,3
1 heure.....	28,5	302,4	+ 2,6	105,2
2 heures.....	30	451,2	+ 0,2	156,8
6 ».....	37	655,6	— 2,4	212,7
10 ».....	38	724,2	— 4	251,4
12 ».....	38,5	802,8	— 7,6	270,1
14 ».....	»	851,1	— 9,4	301,2

De la comparaison des chiffres obtenus, on déduit que la vitesse de réaction a été augmentée et qu'elle est environ triplée quel que soit l'acide employé.

Dans les solutions à 10 pour 100 de saccharose nous avons eu davantage de sucre interverti que dans celles à 5 pour 100, pour le même temps; mais nous n'en avons pas eu le double : la quantité intervertie n'est pas proportionnelle aux concentrations.

Dans chaque série d'expériences nous avons laissé deux tubes, l'un pendant 16 heures sous les ultraviolets, l'autre pendant 18 heures. Le premier nous a permis de constater que l'inversion était totale au bout de ce temps; le second nous a montré qu'à partir de la 16^e heure il se produisait un dégagement gazeux très net dans lequel nous avons pu constater la présence de l'aldéhyde formique par la fuchsine bisulfitée et par le réactif que nous avons indiqué en 1909 pour les phénols : l'acide sulfurique formolé donne diverses colorations avec les phénols; avec la résorcine, par exemple, on a une coloration rouge, puis un précipité de la même couleur. En recevant notre dégagement gazeux dans une solution de résorcine à 1 pour 100, additionnée de 50 pour 100 d'acide sulfurique, nous avons obtenu la coloration et le précipité rouge attendu.

De plus, nous avons laissé, pour chaque série, un deuxième tube témoin en verre à la température du laboratoire (16°-17°). Dans ce récipient, l'intervention était encore plus lente que dans le tube témoin en verre exposé sous la lampe en même temps que les tubes en quartz; celui-ci, en effet, n'avait pas reçu le rayonnement ultra-

violet, mais il avait subi l'action des rayons calorifiques. Ceci nous permet justement d'attribuer à chacun des deux agents physiques, chaleur et lumière, son action particulière.

Si nous comparons nos résultats à ceux obtenus en 1900 par GILLOT ⁽¹⁾, en catalysant la même réaction par la lumière solaire, nous constatons que si l'allure des phénomènes est comparable, elle est beaucoup plus rapide avec la lumière ultraviolette; plus profonde aussi car avec la lumière solaire on n'arrive jamais au dégagement gazeux et à la décomposition des produits d'hydrolyse.

Avec SO^2H^2 , Gillot constate une hydrolyse complète en 54 heures; dans les mêmes conditions de concentration et d'acidité, nous avons eu le même résultat en 16 heures.

Ces temps derniers, nous avons repris quelques-unes des expériences d'interversion en opérant plus près de la lampe.

Avec la solution de saccharose à 5 pour 100, acidifiée à 2 pour 100 d'acide chlorhydrique, nous avons eu les résultats suivants :

Exposée à 10^{cm} de la lampe, dans un tube à essai de quartz et dans un tube en verre qui servait de témoin, nous n'observions plus les mêmes différences dans les vitesses d'hydrolyse : après 1 heure d'exposition, il fallait 17 gouttes normales du liquide du tube à essai en quartz pour réduire 5^{cm}³ de liqueur de Felhing; et 25 gouttes du liquide du tube à essai en verre.

C'est que, dans ce cas, le tube témoin a subi l'action accélératrice de la chaleur (68°-70°). Le tube en quartz subissait l'influence des deux actions; et cela montrerait que l'action de la chaleur est aussi importante que celle de la lumière.

3. CATALYSE DE LA SAPONIFICATION D'UN ÉTHER : L'ACÉTATE D'ÉTHYLE. — On sait que sous l'action d'un alcali, en solution aqueuse, les éthers-sels se saponifient en régénérant l'alcool correspondant



Avant de procéder à l'hydrolyse sous la lumière ultraviolette nous avons purifié notre éther acétique. Il a été d'abord rectifié, puis lavé à plusieurs reprises avec une solution saturée de Na Cl,

(¹) *Loc. cit.*

comme le recommande M. Berthelot. Ensuite on l'a desséché sur du carbonate de potasse pulvérulent et redistillé. On recueille ce qui passe à 75°-75°,5 (P.-E. Schiff).

Nous avons préparé un mélange avec :

Éther acétique.....	88 ^g
Potasse (en solution aqueuse).....	60 ^g (1).

On divise ce mélange en deux récipients : l'un en quartz exposé directement aux ultraviolets, l'autre en verre, exposé à côté du premier, à 15^{cm} de la lampe.

En opérant ainsi, nous éliminons le facteur température puisqu'il s'agit de comparer les vitesses de réaction dans une liqueur, à la même température, recevant ou non la lumière ultraviolette.

Dès que la lampe est en régime : 4 ampères aux bornes, nous plaçons en même temps les deux récipients sous la lampe à mercure.

Toutes les 20 minutes, nous faisons un prélèvement de 5^{cm}³ dans chaque récipient et nous procédons à un titrage alcalimétrique. Le Tableau suivant nous donne les chiffres trouvés :

Températures.	Temps.	Alcali disparu dans 5 ^{cm} ³ de :	
		liquide exposé aux U. V.	liquide protégé des U. V.
68 ^a	20 ^m	2,83	2,97
68	40 ^m	2,41	2,72
68,5	60 ^m	1,96	2,58
69	80 ^m	1,67	2,28
69	100 ^m	1,43	2,06
69,5	2 ^h	1,32	1,91
69	3 ^h	1,19	1,82
69	4 ^h	1,06	1,70

Nous constatons : 1° que l'accélération, rapide pendant les 100 premières minutes, est moins grande ensuite et se ralentit de plus en plus; 2° que la vitesse de saponification est sensiblement doublée dans le récipient transparent pour les rayons de courte longueur d'onde.

(1) Léger excès sur la quantité théorique : 56^g.

L'action de la lumière ultraviolette est évidente, elle catalyse la saponification et en double la vitesse.

4. BROMURATION DIRECTE DU BENZÈNE. — Il n'est possible d'introduire du brome dans la molécule du benzène qu'en utilisant des catalyseurs comme le chlorure d'aluminium.

Dès 1912, nous avons pensé que la lumière ultraviolette servirait de catalyseur et nous avons réalisé les expériences suivantes :

On exposait à 10^{cm} de la lampe à vapeur de mercure deux ballons de 30^{cm}³, l'un en quartz, l'autre en verre ordinaire, de même épaisseur de parois et contenant chacun 18^g de C⁶ H⁶ ⁽¹⁾, les bouchons étaient traversés par deux tubes de verre : l'un servant au dégagement de l'acide bromhydrique, l'autre à l'introduction du brome. La température de l'expérience était de 69°-72°.

Le brome ⁽²⁾ était versé goutte à goutte et seulement lorsque la goutte précédente était décolorée.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

1° *Dans le récipient en verre.* — Après l'affusion de la première goutte de brome, le liquide ne s'est décoloré qu'au bout de 5 heures; après 12 heures, il y avait trois gouttes d'absorbées et cinq gouttes après 24 heures.

2° *Dans le récipient en quartz.* — Dans celui-ci la décoloration était plus rapide : il y avait absorption d'une goutte toutes les 10 à 15 minutes. Après 12 heures d'irradiation, nous avons fixé 5^g,2 de brome dans le benzène contenu dans ce récipient. Après 24 heures, il y avait 9^g,7 de brome absorbé.

A ce moment, nous avons entrepris l'étude des composés qui avaient pu se former. Et d'abord, on a séparé, par filtration, une petite quantité de poudre blanche qui s'était déposée au fond du ballon.

Après essorage et dessiccation à l'étuve, nous avons pris le point de fusion de cette substance au bain sulfurique; nous l'avons trouvé de 170°-171°. Cette poudre est peu soluble dans l'alcool à froid, très soluble à chaud. Au microscope elle se présente sous la forme de fines

(1) Le benzène employé avait été rectifié et passait à 80° 5-81°.

(2) Ce brome avait été lavé à l'eau, puis à l'acide sulfurique concentré dans une ampoule à décantation, laissé en contact 12 heures, puis décanté.

aiguilles incolores. Ce signalement correspond au tétrabromure de benzène $C^6H^2Br^4$ 1.2.4.5 (point de fusion 174^0-175^0), mélangé sans doute d'une petite quantité de son isomère 1.3.4.5 et c'est ce qui expliquerait le point de fusion un peu abaissé.

La trop petite quantité de cette substance ne nous a pas permis de faire d'autres déterminations.

La portion liquide a été soumise à une distillation fractionnée, à la pression atmosphérique : La benzine non combinée passe d'abord, nous en recueillons 2^g,60; entre 82 et 155, il ne passe que 0^g,55 et de 155 à 158, nous recueillons 15^g,40 de C^6H^3Br .

Nous résumons ces résultats dans le Tableau suivant :

Substance qui passe à :	Contenu du récipient	
	en quartz.	en verre.
81- 82	2 ^g ,60	14 ^g ,18
82-155	0,55	0,3
155-158	15,40	2,60
Poudre blanche.....	2,26	0,13
	(surtout $C^6H^2Br^4$)	(probablement $C^6H^6Br^6$)

L'action de la lumière ultraviolette est manifeste dans le récipient où elle a pu s'introduire. Dans le ballon de verre, qui a filtré les rayons de courte longueur d'onde, le dégagement d'acide bromhydrique n'était pas apparent; il s'est formé cependant une petite quantité de benzène monobromé et une trace de substance solide qui pourrait être du $C^6H^6Br^6$, qui se forme à la lumière solaire.

Nous rapprocherons de cette expérience la catalyse de la bromuration de la chloracétone que nous avons eu l'occasion d'observer pendant la guerre.

Au Laboratoire de M. le professeur MOUREU, E. BOISMENU était arrivé à bromurer facilement la chloracétone en catalysant la réaction par l'acide sulfurique et le chlorate de potassium.

Nous avons eu l'occasion de vérifier que cette bromuration se faisait très bien sous la lumière ultraviolette; elle était même plus rapide que la bromuration du benzène dans les mêmes conditions.

Les rayons ultraviolets sont donc des agents de catalyse intéressants; ils diminuent ou suppriment les résistances passives, et puisque l'on assimile ces résistances à des frottements, on peut dire qu'ils mettent de l'huile dans ces frottements.

II. — Modifications allotropiques des corps en état de faux équilibre.

Le faux équilibre chimique est l'état d'un système qui serait thermodynamiquement susceptible de se modifier spontanément, si le frottement chimique ne s'y opposait à la température considérée.

De telles réactions exigent, pour se déclencher, un effort de démarrage qui est apporté par un catalyseur : la lumière ultraviolette dans nos expériences.

La chimie des hautes températures, créée par Henri SAINTE-CLAIRE DEVILLE a permis d'établir les lois de la mécanique chimique en supprimant les frottements chimiques qui, à la température ordinaire, donnent lieu à de continuel faux équilibres. M. D. BERTHELOT a montré l'analogie étroite qui existait entre la chimie des hautes températures et celle de la photolyse par les rayons de courte longueur d'onde.

Dans son remarquable Ouvrage *La dégradation de l'énergie*, le regretté physicien BERNARD BRUNHES nous donne une explication simple et imagée du phénomène de faux équilibre : « Un corps solide glissant sur une pente rugueuse ne tombe qu'en frottant. Ce frottement absorbe une partie de l'énergie potentielle en la transformant (chaleur, mouvements moléculaires oscillatoires). La vitesse de chute est ralentie et peut même être arrêtée. Un corps solide immobile, retenu par le seul frottement sur la pente d'une montagne, sans autre force antagoniste qui contre-balance la pesanteur, nous offre une image frappante du faux équilibre en Mécanique.

» Un faux équilibre se distingue d'un vrai en ce qu'il ne peut pas durer toujours : « Périr est leur unique affaire » disait Ramond des parois du Cirque de Gavarni. »

Cette notion de faux équilibre a été étendue aux phénomènes chimiques par P. DUHEM ⁽¹⁾ et ses élèves PÉLABON ⁽²⁾ et JOUNIAUX ⁽³⁾ et elle s'y est montrée particulièrement féconde.

⁽¹⁾ *Théorie thermodynamique de la viscosité, du frottement et des faux équilibres chimiques*, 1896. — *Thermodynamique et Chimie*, 1910.

⁽²⁾ *Soc. Sc. phys. et nat. Bordeaux*, 1898, et *Thèse*.

⁽³⁾ *C. R.*, t. 129, 1890, p. 883, et *Thèse*, Lille, 1901.

Certaines réactions qui devraient se faire, puisqu'elles correspondent à une dégradation de l'énergie, ne se font pourtant pas, à basse température, parce qu'il y a frottement chimique : Le système H et O, par exemple, n'est stable que sous la forme combinée H^2O ; cependant le système reste stable aux basses températures. Il est en état de faux équilibre. Mais qu'il survienne une impulsion extérieure (étincelle traversant les gaz, échauffement local, lumière ultraviolette ⁽¹⁾) et les gaz se combineront avec explosion « tout comme l'avalanche qui n'attendait qu'un choc initial ou l'ébranlement d'un bruit lointain pour se précipiter dans la vallée ».

Par leur grande fréquence vibratoire, les rayons ultraviolets sont des agents de choix pour provoquer ces ébranlements et déclencher les réactions de ce genre, comme les changements allotropiques.

1. MODIFICATION D'ÉTAT DU SOUFRE. — *a. Soufre mou.* — Nous avons commencé cette étude de l'action lumineuse ultraviolette par un échantillon de soufre mou, préparé au moment même de l'expérience, en projetant brusquement dans l'eau froide du soufre fondu à 300° .

Le soufre mou obtenu est jaune pâle et très élastique. On en fait immédiatement deux portions qui sont exposées sous la lampe à mercure, à 20^{cm} ; l'une directement, l'autre sous un écran de verre.

Après 5 minutes d'irradiation on pouvait observer, sur l'échantillon qui recevait la lumière ultraviolette, la formation d'une poussière plus foncée qui, examinée au microscope, est constituée par des cristaux octaédriques de soufre α .

L'échantillon qui était sous l'écran de verre n'avait encore subi aucune transformation après 6 heures d'exposition.

La température de l'expérience était de 50° - 52° .

b. Action sur une dissolution de soufre dans CS_2 . — Nous avons opéré sur une solution à 10 pour 100 de soufre précipité, dans le sulfure de carbone, et parfaitement filtrée.

Une portion, exposée dans un récipient en verre, n'éprouvait

(1) La lumière solaire est sans action; M. Berthelot a pu garder, pendant 30 ans, un mélange d'hydrogène et d'oxygène sans qu'il y ait même un commencement de combinaison.

aucune altération même après 5 heures. Après 12 heures, on observait un commencement de dépôt insoluble.

Une autre portion, exposée dans un tube à essai en quartz à 10^{cm} du brûleur, se troublait instantanément et le dépôt de soufre insoluble allait en s'accroissant, surtout sur les parois recevant la lumière.

c. Action sur une dissolution de soufre dans l'essence de térébenthine. — Nous avons fait une solution saturée de soufre précipité et lavé dans l'essence de térébenthine.

Comme dans l'essai précédent, il n'y a pas d'altération appréciable dans un récipient en verre.

Dans un récipient en quartz, nous avons un trouble instantané. Après 11 minutes ⁽¹⁾, ce dépôt se redissout entièrement et, après 12 minutes, la liqueur jaunit brusquement. La couleur, d'abord jaune paille, s'accroît un peu; mais ne change plus après 30 minutes environ.

2. MODIFICATION DU SÉLÉNIUM VITREUX. — Les états allotropiques du sélénium ayant une analogie frappante avec ceux du soufre, il était naturel de penser qu'une action physique modifiant l'un produirait aussi une modification de l'autre.

a. Action sur le sélénium vitreux solide. — Nous avons exposé directement à la lumière de la lampe à mercure, à 26^{cm} du brûleur, des fragments de sélénium vitreux, fraîchement brisés, et du côté de la cassure.

Si le fragment est *sec*, il commence à noircir après 20 à 25 minutes d'irradiation. Un autre fragment, *humecté d'eau distillée*, noircit après 10 à 12 minutes d'exposition.

La face insolée, examinée au microscope, a un aspect cristallin et, si on la gratte légèrement, on obtient une poudre noire insoluble dans le sulfure de carbone.

Nous avons vérifié que, dans les mêmes conditions, un fragment de sélénium, protégé par un écran de verre, n'était pas altéré.

b. Action sur une solution de sélénium dans le sulfure de carbone. — Nous avons préparé une dissolution de sélénium δ rouge amorphe

(1) En opérant sur 5^{cm}³ de solution saturée.

dans le sulfure de carbone. A 15° nous avons pu dissoudre 0^g, 20 pour 1000.

100^{cm³} de la solution très limpide sont exposés, à 20^{cm} de la lampe à mercure; après 10 à 12 minutes d'irradiation le liquide se trouble et il se dépose une poudre noire insoluble de Se α .

3. MODIFICATION DU SUCRE VITREUX. — On prépare, au moment de l'expérience, du sucre vitreux (sucre d'orge) en fondant du saccharose (point de fusion 160°) et en le laissant refroidir.

Le sucre vitreux obtenu est exposé à la lumière ultraviolette comme il a été dit dans les expériences qui précèdent.

Ce n'est qu'après 70 minutes d'irradiation que nous avons pu observer un commencement de cristallisation sur le fragment exposé directement aux ultraviolets; il se recouvre peu à peu d'une poussière blanche cristalline.

Après 6 heures d'exposition, le fragment protégé est encore intact.

4. MODIFICATION DU PHOSPHORE. — Les observations concernant le phosphore et les expériences qui précèdent firent l'objet d'un Mémoire que j'avais adressé fin 1910 à M. le professeur JUNGFEISCH. Le regretté maître me répondit en me priant de revoir, dans un sens qu'il m'indiquait, les expériences sur le phosphore. En attendant, il fit paraître le Mémoire (amputé de l'article phosphore) dans le *Journal de Pharmacie et de Chimie* du 16 décembre 1910.

Le travail professionnel ne m'ayant pas permis de reprendre ces recherches de suite, une communication fut faite à l'Académie des Sciences, le 13 février 1911, par MM. GUNTZ et MINGUIN dans laquelle ils signalent, entre autres transformations, celle du phosphore blanc en phosphore rouge par la lumière ultraviolette.

« Un morceau de phosphore blanc, disent-ils, placé dans l'eau à une distance de 0^m,08 rougit rapidement; la solution sulfocarbonique de phosphore laisse, dans les mêmes conditions, déposer rapidement du phosphore rouge. »

Comme ces deux auteurs, nous avons observé la formation du phosphore rouge; mais nos expériences, dirigées par M. JUNGFEISCH, ont été plus complètes.

Un fragment de phosphore blanc de 0^{cm³},5 environ, fraîchement

coupé, est exposé à 30^{cm} de la lampe à mercure, sous une couche d'eau de 1^{mm}. La température était de 37°.

Après 20 minutes d'irradiation, il s'était formé une couche de phosphore rouge suffisante pour n'avoir plus à renouveler l'eau évaporée : il n'y avait plus d'inflammation spontanée. Après 5 heures, la transformation du morceau de phosphore était complète et la substance rouge formée ne s'enflammait plus, même brisée en petits morceaux.

Nous avons obtenu 0,963 de cette substance rouge. Si nous la traitons à l'ébullition par une solution de potasse alcoolique, elle abandonne au solvant 0,147 d'une substance qui, précipitée par HCl, paraît être le sous-oxyde de phosphore $P^1 O$ dont parle M. Jungfleisch dans son Mémoire « Sur l'oxydation directe du phosphore ⁽¹⁾ ».

Nous avons remarqué aussi que, plus la transformation du phosphore blanc en phosphore rouge est lente, moins il se forme de substance soluble dans la potasse alcoolique bouillante.

Si l'on fait agir la lumière ultraviolette brutalement sur le phosphore blanc à 8^{cm} du brûleur, la température étant de 81°-83°, le phosphore fond, devient jaune, puis rouge et il se forme 0,43 de substance soluble pour la même quantité de phosphore que dans la précédente expérience.

L'action violente serait donc surtout oxydante, tandis qu'une action modérée conduirait à une modification allotropique.

Action sur le phosphore dissous dans CS². — Une solution bien limpide de phosphore blanc dans le sulfure de carbone se trouble rapidement mais moins vite qu'une solution sulfocarbonique de soufre de même concentration.

Il se forme un dépôt *jaune* de phosphore insoluble, sur la paroi éclairée; en aucun cas, nous n'avons obtenu de dépôt rouge.

Action sur le phosphore dissous dans l'essence de térébenthine. — Nous avons préparé une solution saturée de phosphore dans de l'essence de térébenthine officinale. Cette solution, bien filtrée, a été exposée sous la lampe à mercure, à 15^{cm}. Elle reste limpide longtemps et ce n'est qu'après 50 à 55 minutes d'irradiation qu'il se forme

(1) C. R. Acad. des Sc., 29 juillet 1907.

un louche blanc laiteux qui augmente peu à peu en continuant l'action de la lumière; mais il reste toujours *blanc*.

Les changements allotropiques sous la lumière ultraviolette sont nets et rapides; il y a retour à la forme stable.

III. — Oxydations.

1° *Oxydation du manganate de potassium.* — Nous avons préparé du manganate de potassium au moment de l'expérience, en calcinant au rouge sombre, pendant une demi-heure, le mélange suivant :

MnO ²	32g
NO ³ K.....	38g
Lessive de potasse.....	60g

La masse verte de manganate obtenu est reprise, lorsqu'elle est refroidie, par 250g d'eau distillée bouillante.

a. 25^{cm³} de cette solution, bien limpide, sont exposés aux rayons ultraviolets sans obtenir une oxydation sensible, même après 10 heures d'exposition;

b. Mais si l'on *neutralise exactement* la solution, la lumière de la lampe à mercure l'oxyde rapidement et transforme le manganate vert en permanganate violet; il se forme en même temps un léger dépôt noir de Mn O².

La coloration violette apparaît au bout de 10 à 12 minutes d'irradiation;

c. Si on laisse une légère alcalinité ($\frac{1}{10000}$ en KO H) l'oxydation s'opère encore, mais très lentement; la teinte violette n'apparaît qu'au bout de 80 minutes;

d. Si enfin on ajoute une petite quantité d'acide, la transformation est presque instantanée. Nous savons d'ailleurs que dans ce cas la transformation en permanganate se fait sans autre adjuvant.

Nous avons essayé l'action de l'acide carbonique en dissolvant le manganate de potassium dans de l'eau de seltz, et l'apparition de la coloration violette a été instantanée sous la lumière ultraviolette;

e. Enfin, nous avons exposé directement aux ultraviolets, le man-

ganate préparé et encore humide. Après 8 minutes d'irradiation on aperçoit la coloration violette. Dans ce cas, l'acide carbonique de l'air doit intervenir.

2° *Oxydation et hydratation de l'essence de térébenthine.* — La lumière étant un des facteurs qui interviennent dans la formation de la terpine en partant de l'essence de térébenthine; d'autre part les radiations ultraviolettes nous ayant montré une accélération très nette de certaines vitesses de réaction, il était naturel d'essayer leur action sur l'oxydation-hydratation de l'essence de térébenthine.

Nous avons employé une essence de térébenthine Codex et que nous avons rectifiée : nous avons recueilli ce qui passe à 155°-156°.

Nous avons opéré :

- a. Sur de l'essence de térébenthine pure;
- b. Sur de l'essence de térébenthine additionnée d'alcool et d'acide azotique;
- c. Sur de l'essence de térébenthine additionnée d'alcool et d'acide chlorhydrique;
- d. Sur de l'essence de térébenthine additionnée d'acide sulfurique.

Les liquides à étudier étaient répartis dans des tubes à essais en quartz dont le bouchon était traversé par un long tube de verre qui servait de tube de sûreté.

Ces récipients étaient exposés à 15^{cm} de la lampe à mercure fonctionnant sous 110 volts et 4 ampères.

a. *Action sur l'essence de térébenthine pure.* — 1° De l'essence de térébenthine, placée dans un petit cristalliseur non couvert, à 8^{cm}-10^{cm} du brûleur de la lampe à mercure, s'enflamme après quelques minutes et se résinifie instantanément;

2° 10^{cm} d'essence de térébenthine, exposés à 15^{cm} de la lampe, sont complètement résinifiés après une exposition de 18 heures;

3° Si la même quantité d'essence est irradiée dans un tube en quartz, à la même distance de la lampe, on n'observe plus de résinification; et, si l'on opère avec une essence contenant des traces d'eau, il apparaît quelques cristaux de terpine après neuf jours d'irradiation en faisant fonctionner la lampe 12 heures par jour.

b. *Action sur le mélange essence de térébenthine, alcool, acide azo-*

lique. — Nous avons préparé le mélange classique qui sert à la préparation de la terpine :

Essence de térébenthine.....	4 parties
Alcool éthylique.....	3 »
Acide azotique.....	1 »

Ce mélange laisse déposer des cristaux de terpine après une exposition de 11 heures à 20^{cm} de la lampe, après 8 heures à 15^{cm} et 5 heures à 10^{cm}.

En opérant sur 45^{cm} de ce mélange, on avait 2^g,10 de terpine après une irradiation de 5 heures à 10^{cm} de la source d'ultraviolet.

La même quantité de liquide exposée à la même distance, dans un récipient en verre, abandonnait seulement 0^g,43 de terpine après 60 heures d'irradiation.

Pour les distances à la lampe de 20^{cm} et au-dessus, on peut éviter les récipients en quartz et opérer dans des vases ouverts en verre.

Mais à des distances inférieures à 15^{cm}, il est indispensable d'opérer en vase fermé : le mélange exposé en vase ouvert dans ces conditions s'enflamme et se résinifie instantanément, pendant qu'il se dégage des vapeurs nitreuses.

Les cristaux de terpine que nous avons isolés sont de gros prismes fortement colorés en brun; on les essore sur papier à filtrer pour exprimer les produits huileux et on les fait recristalliser dans l'alcool. Leur point de fusion est de 116^o-116^o,5.

C'est la *cis*-terpine $C^{10}H^{18}(OH)^2 + H^2O$, dont la formule développée est



c. *Action sur le mélange essence de térébenthine + alcool + HCl.* — Si dans le mélange précédent on remplace NO^3H par HCl , on a le liquide proposé par Flavitzky comme plus avantageux pour l'obtention de la terpine. Cet avantage est loin d'être vérifié, du moins en opérant sous la lumière ultraviolette.

Un tel mélange ne dépose quelques rares cristaux de terpine qu'après 43 heures d'exposition à 20^{cm} de la lampe à mercure, 35 heures à 15^{cm} et 24 heures à 10^{cm}. On y retrouve aussi quelques cristaux de dichlorhydrate de térébenthène $C^{10}H^{18}Cl^2$, sous forme de lames minces et nacrées qui fondent à 45^o-46^o.

d. *Action sur l'essence de térébenthine additionnée de $\text{SO}^1 \text{H}^2$.* — En ajoutant à l'essence de térébenthine $\frac{4}{26}$ de son poids d'acide sulfurique officinal et en exposant le mélange aux rayons ultraviolets, on obtient des réactions complexes et, à côté de la terpène, de nombreux autres produits dont quelques-uns ont pu être caractérisés.

Ce mélange, déjà légèrement jaune depuis l'addition de $\text{SO}^1 \text{H}^2$, brunit de plus en plus sous la lumière de la lampe à mercure et, après 5 heures d'irradiation, à 15^{cm} du brûleur, on obtient une bouillie noirâtre, d'odeur goudronneuse. Mécaniquement, nous avons pu en retirer quelques cristaux de terpène : $0^{\text{g}},26$ en partant de 25^{g} du mélange.

Par épuisement de la bouillie par les divers solvants (alcool, éther, ligroïne), puis par distillation, nous avons pu caractériser la présence des corps suivants :

1^o Le cymène qui est passé à la distillation à 176° - 178° ;

2^o Le bornéol et le camphène qui ont été retrouvés dans les liqueurs d'épuisement par l'alcool et par l'éther; nous les avons séparés par des cristallisations fractionnées et nous avons pu en recueillir juste assez pour prendre leurs points de fusion (198° - 199° pour le bornéol, 45° - 46° pour le camphène);

3^o En poussant la distillation, il passe vers 321° - 323° une vingtaine de gouttes d'une substance que nous pensons être du colophène. La bouillie épuisée, il reste une masse brune, molle, élastique, ressemblant à du caoutchouc brut; elle pèse $21^{\text{g}},33$.

Action de la lumière ultraviolette sur la terpène. — Si l'on soumet à la photolyse une solution aqueuse à 4 pour 100 de terpène, en l'exposant en vase ouvert à 10^{cm} de la lampe à mercure, on perçoit, au bout de 5 à 6 minutes, l'odeur caractéristique de jacinthe du terpinol. En continuant l'action de la lumière, l'odeur s'accroît. Après 3 heures d'exposition, nous avons distillé pour essayer de recueillir le terpinol formé; il n'est passé qu'une dizaine de gouttes vers 169° - 172° .

IV. — Réductions.

1. ACTION SUR L'AZOTATE D'ARGENT. — a. *Sur les cristaux.* — Si l'on expose aux rayons de la lampe à mercure des cristaux bien secs d'azotate d'argent, ils noircissent après 10 minutes à 15^{cm} du

brûleur. S'ils sont humectés d'eau distillée, ils noircissent instantanément et présentent des figures de corrosion.

b. Solutions en vase ouvert. — Une solution d'azotate d'argent à 5 pour 100 dans l'eau distillée, exposée en vase ouvert, est réduite en quelques minutes et le phénomène commence de suite.

c. Solutions en vase fermé. — La même solution, faite avec une eau distillée ordinaire et exposée dans un tube en quartz fermé, ne commence à s'altérer qu'après 5 heures d'irradiation.

Si la solution est faite avec une eau redistillée sur du permanganate, on n'observe aucune altération même après 16 heures d'exposition.

L'action des matières organiques, des poussières, est manifeste dans le déclenchement de cette réduction et la réaction ne se produit pas si l'on opère à l'abri de toute souillure.

2. ACTION SUR LE FERRICYANURE DE POTASSIUM. — Nous avons opéré sur du prussiate rouge du commerce que nous avons fait recristalliser. On fait une solution à 10 pour 100 de ce sel et l'on vérifie qu'il ne donne aucune coloration avec les sels ferriques.

Dans un tube à essai en quartz, on expose 5^{cm} de cette solution à 10^{cm} de la lampe à vapeur de mercure.

Après 1 heure d'exposition, nous n'avons qu'une faible réaction avec les sels ferriques; après 2 heures, on obtient nettement la coloration bleue avec les sels ferriques.

Le ferricyanure a donc été réduit en ferrocyanure.

On peut faire l'expérience d'une façon plus élégante en prenant un papier imbibé de la solution de ferricyanure, puis d'une solution très diluée de $\text{Fe}^{2+} \text{Cl}^{-}$. Ce papier, de couleur légèrement brune, devient rapidement bleu sous la lumière ultraviolette : 30 minutes environ suffisent pour obtenir cette coloration, en l'exposant à 10^{cm} du brûleur.

Les cristaux de ferricyanure, exposés directement, ne subissent aucune altération même après 10 heures d'irradiation.

V. — Décomposition de l'eau de laurier-cerise.

On sait toutes les controverses auxquelles a donné lieu l'altération de l'eau de laurier-cerise par la lumière.

Parmi les auteurs qui prétendent que la conservation est facile et les pertes subies à peu près nulles, nous citerons : CAP ⁽¹⁾, BUIGNET ⁽²⁾, HURAUT et MONTILLARD ⁽³⁾, MAYET ⁽⁴⁾, ADRIAN ⁽⁵⁾, FRAISSE ⁽⁶⁾, RIBAUT ⁽⁷⁾, CARETTE ⁽⁸⁾, VAUDIN ⁽⁹⁾.

Un autre groupe a soutenu avec non moins de fermeté et de preuves l'action nocive de la lumière : DESCHAMPS ⁽¹⁰⁾ (d'Avallon), LEPAGE ⁽¹¹⁾, CHRISTISON ⁽¹²⁾, LÉGER ⁽¹³⁾, MALMÉJAC ⁽¹⁴⁾, BRIDEL ⁽¹⁵⁾.

Plus récemment (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, 1^{er} juillet 1911), M. ASTRUC a publié un Mémoire qui semble mettre au point la question si longtemps controversée : il conclut que le titre en H CN de l'eau de laurier-cerise baisse très vite sous l'action de la lumière et surtout dans les flacons non bouchés et en vidange.

Nous extrayons de son Mémoire les titrages suivants : après deux mois d'expérience, en partant d'une eau de laurier-cerise qui contenait 0^g,943 H CN par litre.

	Titre en HCN.	Perte pour 100.
I flacon plein	0,635	32,66
II flacon $\frac{1}{2}$ plein	0,434	53,97
III flacon $\frac{1}{3}$ plein	0,349	62,99
IV flacon $\frac{1}{4}$ plein	0,156	83,13

M. Astruc ajoute que l'action de la lumière intervient et s'ajoute à l'altération par la vidange : les échantillons ci-dessus, conservés

(1) *J. des Pharmaciens et des Sc. accessoires*, 2^e série, t. 23, 1837, p. 136.

(2) *J. de Ph. et de Chim.*, 3^e série, t. 40, 1861, p. 13.

(3) D'après *J. Ph. et Chim.*, 3^e série, t. 42, 1862, p. 62.

(4) *J. Ph. et Chim.*, 3^e série, t. 42.

(5) *J. Ph. et Chim.*, 3^e série, t. 42, p. 177.

(6) *J. Ph. et Chim.*, 3^e série, t. 46, 1864, p. 27.

(7) *Bull. Sc. Pharmac.*, t. 17, 1910, p. 583.

(8) *Soc. Pharm. Paris*, séance 2 mars 1910.

(9) *Soc. Pharm. Paris*, séance 1^{er} juin, 1910.

(10) *J. Ph. et Chim.*, 3^e série, t. 42, 1847, p. 175.

(11) *J. Ph. et Chim.*, 3^e série, t. 46, 1849, p. 346.

(12) D'après *J. Ph. et Chim.*, 3^e série, t. 42, 1862, p. 62.

(13) *Repert. Pharm.*, 1873, p. 269.

(14) *J. Ph. et Chim.*, 6^e série, t. 11, 1900, p. 222.

(15) *Soc. Pharm. Paris*, séance 2 février 1910.

pendant deux mois à la lumière ou à l'obscurité, ont donné les titrages suivants :

	Lumière.		Obscurité.	
	Titre en HCN.	Perte p. 100.	Titre en HCN.	Perte p. 100.
Flacon I. . .	0,635	32,66	0,667	29,26
Flacon II. .	0,434	53,97	0,529	43,90
Flacon III. .	0,349	62,99	0,392	55,51
Flacon IV. .	0,156	83,13	0,317	66,31

L'action propre de la lumière est donc évidente. L'auteur ajoute qu'un flacon, bouché au liège et débouché tous les deux ou trois jours, comme c'est le cas à peu près courant en pharmacie, subit une perte appréciable et d'autant plus considérable que le vide se fait plus grand.

La question s'est posée aussi de savoir si le titre plus ou moins grand de l'eau de laurier-cerise en HCN influait sur sa conservation.

M. LÉGER ⁽¹⁾ est d'avis qu'un titre fort favorise la conservation; LABORDE ⁽²⁾ affirme le contraire; et MAYET ⁽³⁾ et RIBAUT ⁽⁴⁾ prétendent que le titre n'influe en rien sur la stabilité de l'eau de laurier-cerise.

Étude de l'action spécifique des radiations du spectre solaire sur l'eau de laurier-cerise ⁽⁵⁾. — A la suite du travail d'Astruc et de celui de Lenormand qui aboutit aux mêmes conclusions, nous avons entrepris une étude méthodique de l'action des diverses régions du spectre solaire sur l'eau de laurier-cerise, dans le but de rechercher quelles radiations étaient les plus actives.

Pour chercher à quelle région du spectre solaire appartiennent les rayons capables de provoquer ou d'activer la décomposition de l'eau de laurier-cerise, nous faisons agir sur les échantillons étudiés certains groupes de rayons, en les sélectionnant par des écrans colorés.

Écran I : Solution d'iode dans CS² qui intercepte la plus grande partie des rayons lumineux et laisse passer les rayons calorifiques.

⁽¹⁾ D'après *Bull. des Sc. Pharmac.*, t. 17, 1910, p. 583.

⁽²⁾ D'après *Bull. des Sc. Pharmac.*, t. 17, 1910, p. 583.

⁽³⁾ *J. Ph. et Chim.*, t. 42, 1862, p. 62.

⁽⁴⁾ *Bull. des Sc. Pharmac.*, t. 17, 1910, p. 583.

⁽⁵⁾ JEAN PUGNET, *C. R. Ass. fr. p. Avancement des Sc.*, 1912.

Écran II : Solution aqueuse de bichromate de potassium qui arrête les rayons les plus réfrangibles.

Écran III : Solution ammoniacale de $\text{SO}^4 \text{Cu}$ qui retient les rayons jaunes et rouges.

Écran IV : Solution avec hélianthine 2^g, érythrosine 3^g pour 1000 d'eau distillée, qui arrête les rayons chimiques.

Nous avons utilisé aussi les solutions-écrans employées par Ciamician pour l'étude de l'action de la lumière sur les végétaux :

Écran V : Solution de fluorescéine, pour les rayons rouges.

Écran VI : Solution de violet de gentiane pour les rayons violets.

Écran VII : Solution de chlorure de cobalt pour les rayons bleus.

Nous avons exposé pendant deux mois (15 juin au 15 août), à la lumière solaire, des échantillons d'eau de laurier-cerise placés dans des flacons bouchés plongeant chacun dans une des solutions colorées ci-dessus.

Nous sommes parti d'une eau de laurier-cerise du commerce titrant 112^{mg} HCN par 100^g et que nous avons ramenée à 100^{mg} pour 100 par addition d'eau distillée.

Après deux mois d'insolation, nous avons titré chaque échantillon et trouvé les résultats suivants :

	Titre en HCN pour 100.	Perte pour 100.
Sous l'écran I.....	0,772	22,8
» l'écran II.....	0,757	24,3
» l'écran III.....	0,641	35,9
» l'écran IV.....	0,759	24,1
» l'écran V.....	0,745	25,5
» l'écran VI.....	0,639	36,1
» l'écran VII.....	0,646	35,4

Ces titrages, effectués par la méthode de Denigès, nous montrent : 1° que les rayons calorifiques n'ont pas d'action appréciable sur l'eau de laurier-cerise; 2° que l'action des rayons jaunes et rouges est du même ordre que celle des rayons obscurs; 3° que l'action des rayons bleus et violets est plus importante. Cela nous conduit naturellement, pour compléter cette étude, à voir quelle sera l'action des rayons ultraviolets.

Action des rayons ultraviolets sur l'eau de laurier-cerise. — Les échantillons étaient exposés dans des tubes à essai en quartz, à 25^{cm} de la lampe à mercure; la température était de 39°-40°.

Comme pour les recherches d'Astruc, nous avons opéré en vase ouvert et en vase fermé.

D'instants en instants on dosait H CN libre et HCN total, ce dernier par le procédé Denigès mentionné au Codex, et l'acide libre en précipitant par une quantité connue d'azotate d'argent et titrant l'excès par le sulfocyanure. On sait, d'après MYTTENÆRE, que le rapport $\frac{\text{acide libre}}{\text{acide total}} = \frac{1}{5}$ pour l'eau de laurier-cerise.

En opérant sur une eau de laurier-cerise titrant 108^{mg} pour 100, nous avons trouvé les chiffres suivants :

Durée d'exposition.	Pour 100.		
	HCN total.	Pertes.	HCN libre.

En vase ouvert.

	^{mg}		^g
1 heure.....	89,1	17,5	0,026
2 heures.....	75,6	30,0	0,017
3 »	62,1	42,5	0,1118
4 »	47,2	56,2	0,0072
5 »	18,9	82,5	0,0033
6 »	14,3	86,7	0,00
7 »	10,8	90,0	
16 »	0,0	100,0	

En vase fermé.

2 heures.....	97,1	10,9	0,0229
4 »	83,7	22,5	0,0221
5 »	75,3	30,2	0,0212
6 »	69,2	35,9	0,0205
7 »	63,6	40,1	0,0193
.....			
26 »	19,1	82,3	0,0
27 »	17,9	83,4	
28 »	16,8	84,4	
.....			
63 »	0,0	100,0	

Ce Tableau nous montre que l'acide libre a complètement disparu

après 5 heures d'irradiation en vase ouvert et 16 heures en vase fermé; la combinaison $\text{HCN} + \text{C}^6\text{H}_5\text{-CHO}$ a été facilitée par la lumière ultraviolette. A partir du moment où il n'existe plus de HCN libre dans l'eau de laurier-cerise, on remarque que le titre diminue bien plus lentement.

On observe, en outre, la formation d'une poudre blanche adhérente aux parois des récipients en quartz et sur la face opposée à la source lumineuse. La trop petite quantité de cette substance ne nous a pas permis de la caractériser : elle pourrait être un produit de polymérisation de l'aldéhyde benzoïque, ou une combinaison HCN , $\text{C}^6\text{H}_5\text{-CHO}$ ou peut-être encore de l'acide benzoïque.

De ces quelques recherches on peut conclure que la lumière a une action marquée sur l'eau de laurier-cerise et que cette action est particulièrement intense dans la région violette et ultraviolette du spectre solaire.

Dans la pratique, il faudra donc soustraire cette eau à ces causes d'altération en la conservant dans des flacons noirs ou en verre rouge-orangé qu'on tiendra toujours pleins et bien bouchés.

VI. — Action des rayons ultraviolets sur le chlorure mercurique dissous et sur quelques sels de mercure ⁽¹⁾.

On avait déjà signalé qu'à la longue les solutions de chlorure mercurique s'altéraient à la lumière solaire avec formation de calomel. A la lumière ultraviolette, cette décomposition devient extrêmement rapide et profonde.

A. *Photolyse de Hg Cl^2* . — Nous avons opéré sur une solution de chlorure mercurique à 5 pour 100 dans l'eau distillée si l'on employait une solution alcoolique, l'expérience était compliquée par l'oxydation de l'éthanol qui donnait consécutivement des traces d'acétate de mercure).

20^{cm} de la solution aqueuse de Hg Cl^2 étaient placés dans un tube à essai en quartz; un long tube en verre, traversant le bouchon, servait de tube de sûreté.

⁽¹⁾ JEAN POUGET, *C. R. Acad. des Sc.*, 20 septembre 1915.

Dès que la lampe à mercure était en régime (4 ampères aux bornes) on exposait la solution à 15^{cm} du brûleur.

Presque instantanément le liquide se trouble et l'on peut vérifier que le précipité blanc, très lourd, qui se dépose est bien du calomel.

Pour suivre la marche du phénomène, des dosages du chlorure mercurique restant ont été faits toutes les 10 minutes d'abord, toutes les 20 minutes ensuite. Ces dosages ont été refaits par la méthode cyano-argentimétrique de Denigès ⁽¹⁾. (Dans nos premières expériences, nous avons employé le procédé indiqué au Codex pour l'essai de la gaze au sublimé.)

Pour de bonnes mesures, il faut un poids de substance mercurique compris entre 0^g,02 à 0^g,20 de mercure métal; nous prélevons donc, au début, 0^{cm³},5 de notre solution. A partir du troisième prélèvement, nous prenons 1^{cm³}.

La prise d'essai est diluée jusqu'à un volume d'environ 100^{cm³} additionnée de 10^{cm³} d'ammoniaque, de 10^{cm³} d'une solution de KCN équivalente, volume à volume à une solution décimale de NO³ Ag, de 10 gouttes d'une solution aqueuse à 5 pour 100 de KI; puis on fait tomber goutte à goutte une solution de NO³ Ag $\frac{N}{10}$ jusqu'à opalescence légère persistante (Ag I colloïdal). Dans les conditions où l'on opère, une seule goutte donne l'opalescence.

Si l'on a employé n^{cm^3} de liqueur argentimétrique, (10 — n) correspond à la quantité a de cyanure de potassium dissimulé par le mercure de la solution.

Pour la quantité de nos prises d'essai, ce chiffre correspond à peu près à la quantité théorique; si l'on avait prélevé 5^{cm³},5 ou davantage, il aurait fallu faire une correction indiquée par les formules empiriques suivantes :

$$\begin{array}{ll} \text{pour } n > 5^{\text{cm}^3}, 5, & a' = (a \times 1,01) - 0,45; \\ \text{pour } n \leq 5^{\text{cm}^3}, 5, & a' = a \times 0,96. \end{array}$$

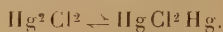
Le résultat en mercure métal serait donné par

$$a' \times 27^{\text{mg}}, 1 \left(\text{le } \frac{1}{10000} \text{ du poids atomique de Hg Cl}_2 \right).$$

Le Tableau suivant donne les chiffres trouvés à chaque opération et montre que l'action, brusque d'abord, se ralentit et passe par un

⁽¹⁾ Bull. Soc. Pharm., Bordeaux, n° 3 et 4, 1921.

minimum. C'est que la réaction est réversible, le calomel formé donnant lui-même par photolyse Hg^+Cl^2 et Hg :



Photolyse d'une solution de HgCl^2 à 1^g pour 20^{cm}³ d'eau distillée.

Durée d'exposition.	HgCl^2 restant.
10 minutes	0,831 ^g
20 »	0,676
30 »	0,582 ⁽¹⁾
50 »	0,552
70 »	0,528
90 »	0,524
110 »	0,522
130 »	0,520
180 »	0,520

Nous donnerons plus loin la courbe construite avec ces données, ainsi que celle qui représente la photolyse du calomel.

B. *Photolyse du calomel.* — La réversibilité de la réaction ne peut être suivie avec la même facilité; le calomel n'étant pas soluble, les rayons de courte longueur d'onde n'agissent qu'à la surface des grains et ne pénètrent pas dans la masse.

Toutefois, en irradiant du calomel en suspension dans l'eau et en agitant constamment pour renouveler les surfaces en contact avec la lumière, on constate la formation progressive de HgCl^2 . Mais les chiffres obtenus ici ne peuvent être rapportés à la masse mise en œuvre; ils indiquent seulement le sens et l'allure du phénomène.

Photolyse de 1^g de calomel en suspension dans H^2O .

Durée d'exposition.	HgCl^2 formé.
30 minutes	0,017 ^g
60 »	0,033
120 »	0,081
3 heures	0,148
4 »	0,332
5 »	0,527
6 »	0,635

(1) Le calomel formé commence à noircir.

Inversement à ce qui s'était passé dans la photolyse du chlorure mercurique, la réaction est ici lente d'abord, puis de plus en plus rapide dès qu'elle est amorcée.

Poids en grammes
de HgCl^2 restant.

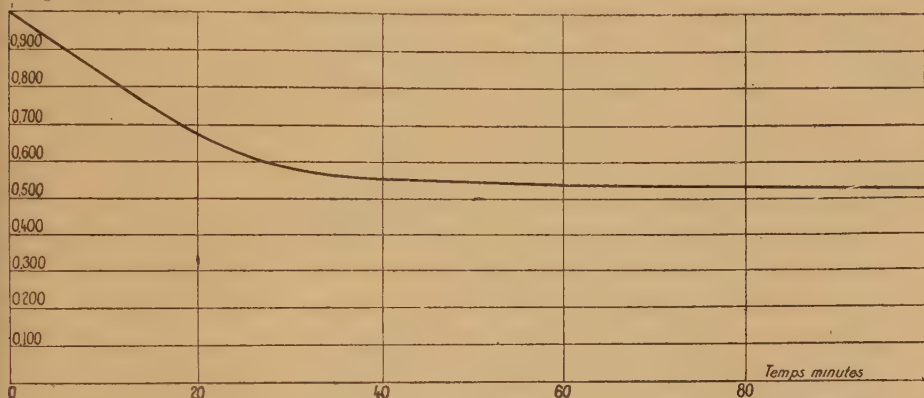


Fig. 3. — Courbe représentant la photolyse d'une solution à 5 pour 100 de HgCl^2 .

La construction des deux courbes représentant les phénomènes montre d'ailleurs la similitude des deux réactions, en sens inverses.

Poids en grammes
de HgCl^2 formé.

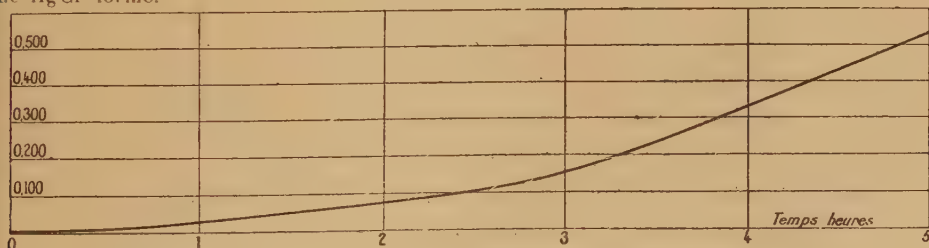


Fig. 4. — Courbe de photolyse de 1% de Hg^2Cl^2 en suspension dans H^2O .

La courbe représentant la variation du poids de HgCl^2 non décomposé a sensiblement l'allure d'une courbe exponentielle. Le poids semble tendre vers une limite asymptotique. Cette limite doit correspondre à l'équilibre, à la température de l'expérience, entre Hg^2Cl^2 et HgCl^2 , Hg .

Soient :

Q , la chaleur de formation d'une molécule-gramme de HgCl^2 ;

Q_2 la chaleur de formation d'une molécule-gramme de $Hg^2 Cl^2$;

M_1 le poids moléculaire de $Hg Cl^2$;

M_2 le poids moléculaire de $Hg^2 Cl^2$;

on doit pouvoir écrire, en appelant x la quantité de $Hg Cl^2$ à la limite :

$$\frac{Q_1}{M_1} x = \frac{Q_2}{M_2} (1 - x) \text{ pour } 1^e,$$

$$\frac{31,4}{271} x = \frac{40,8}{381} (1 - x),$$

$$x = 0,45$$

(dans nos expériences, cette limite était à 0,52).

Pour compléter ce travail, nous avons observé la résistance de quelques sels de mercure à la lumière ultraviolette. Le Tableau suivant indique les modifications observées. Les substances étaient exposées à 15^{cm} de la lampe à mercure à l'état sec et à l'état humide.

Noms des substances.	Exposée à l'état sec.	Exposée à l'état humide.
Bromure mercureux.....	noircit	noircit plus rapidement
» mercurique....	peu altéré	peu altéré
Iodure mercureux.....	noircit	noircit
» mercurique.....	peu altéré	pâlit ⁽¹⁾
Chloro-iodure.....	pâlit légèrement	devient blanchâtre ⁽²⁾
Cyanure.....	inaltéré	devient grisâtre
Sulfocyanure.....	id.	brunit légèrement
Oxyde rouge.....	brunit	brunit
» jaune.....	id.	id.
Sulfate mercureux.....	noircit	noircit
» mercurique.....	brunit un peu	id.
Azotate mercureux.....	jaunit	id.
» mercurique.....	brunit légèrement	id.
Arséniate mercureux....	id.	id.
» mercurique....	peu altéré	id.
Chromate.....	inaltéré	inaltéré
Vermillon.....	id.	pâlit un peu
Cinabre.....	pâlit un peu	id.
Acétate mercureux.....	jaune brun	noircit
» mercurique.....	devient jaune d'or	jaune d'or puis brun
Benzoate.....	à peine altéré	noir verdâtre puis rougeâtre
Salicylate.....	brunit légèrement	brunit légèrement

⁽¹⁾ Il s'est formé un peu de $Hg I^2$ jaune.

⁽²⁾ Il s'est formé un peu de $Hg Cl^2$.

Ces quelques expériences montrent nettement la réversibilité du système $\text{Hg}^2 \text{Cl}^2 \rightleftharpoons \text{Hg Cl}^2, \text{Hg}$, ainsi que l'action rapide et profonde des radiations ultraviolettes sur les chlorures de mercure et la plupart des sels de ce métal.

On remarquera toutefois que les sels parfaitement secs résistent mieux et l'on pourra en tenir compte pour leur conservation. Il sera bon de tenir les substances mercurielles altérables dans des flacons noirs ou rouge orangé comme nous l'avons indiqué pour l'eau de laurier-cerise.

CHAPITRE III.

QUELQUES ACTIONS PHYSIOLOGIQUES DES RAYONS ULTRAVIOLETS.

Nous diviserons ce Chapitre en trois paragraphes :

I. Observations anatomiques et physiologiques sur les feuilles des végétaux exposés aux rayons de courte longueur d'onde.

II. Action des rayons ultraviolets sur les végétaux dont l'odeur provient de glucosides dédoublés.

III. Action de la lumière ultraviolette sur la germination des graines.

I. — Observations anatomiques et physiologiques sur les feuilles des végétaux exposés aux rayons de courte longueur d'onde.

Nous avons étudié plus particulièrement cet organe de la plante, parce que c'est le plus sensible à la lumière; la feuille est, en effet, l'organe récepteur et transformateur de l'énergie solaire en énergie chimique. C'est dans cet organe que s'opère la réaction photochimique qui est la base de toutes les transformations vitales.

Selon la belle expression de R. MAYER, c'est elle « qui permet, par sa chlorophylle, de saisir au vol la lumière et de mettre en réserve, en la fixant, la plus mobile de toutes les forces ».

On savait depuis longtemps que l'assimilation chlorophyllienne est favorisée par les rayons les moins réfrangibles; au contraire, les rayons bleus, violets et ultraviolets agissent avec plus d'intensité sur l'héliotropisme.

Depuis 1910 de nombreux travaux ont été faits sur l'action de la lumière ultraviolette sur les organismes vivants, action « abiotique » comme l'a appelée M. DASTRE.

M^{lle} CERNODOEANU et Victor HENRI ⁽¹⁾ ont montré que ces rayons deviennent incompatibles avec la vie à partir de $\lambda = 2800 \text{ \AA}$. à $2900 \text{ \AA}$.; c'est justement la longueur d'onde limite des radiations ultraviolettes qui nous arrivent du soleil. Il semble qu'il y ait une adaptation des organismes vivants à la lumière sous laquelle ils sont appelés à vivre.

Aucun protoplasme vivant ne résiste à l'ultraviolet extrême. M. Victor HENRI a observé que le pouvoir abiotique augmente quand λ diminue et qu'il est proportionnel au coefficient d'absorption du protoplasme.

En 1880-1881, SIEMENS avait proposé d'éclairer les serres pendant la nuit pour « forcer » la végétation. En 1881, à l'exposition d'électricité, DEHÉRAIN ⁽²⁾ constate que les plantes, soumises à la lumière directe de l'arc électrique, dépérissent et noircissent peu à peu. Si l'on interposait un globe de verre transparent, le phénomène était atténué, ce qui faisait supposer que c'étaient les rayons chimiques qui produisaient cette action.

La lumière de l'arc, ainsi filtrée, devient plutôt favorable à la végétation ainsi que put le constater M. G. BONNIER ⁽³⁾ au Pavillon d'électricité des Halles, en 1892. Les végétaux traités étaient particulièrement riches en chlorophylle qui, chez certaines espèces, se développait alors jusque dans les couches profondes de la moelle.

SACHS et DE CÂNDOLLE ⁽⁴⁾ prétendent que l'action favorable des rayons chimiques sur la floraison est telle que la Capucine ne fleurit pas derrière un écran de sulfate de quinine.

En 1909, MAQUENNE et DEMOUSSY ⁽⁵⁾ publièrent un intéressant travail sur l'influence des rayons ultraviolets sur les plantes vertes; les premiers, ils constatèrent que cette action peut être tardive, comme nous l'avons observé nous-même; il peut arriver de retrouver brunie ou noircie, après quelques jours ou quelques heures, une feuille que

⁽¹⁾ *C. R. Acad. des Sc.*, 28 février 1910, p. 549.

⁽²⁾ *Ann. agron.*, t. 7, 1881, p. 551.

⁽³⁾ *Rev. gén. de Bot.*, t. 7, 1895, p. 241.

⁽⁴⁾ *Ann. agron.*, t. 20, 1894, p. 106.

⁽⁵⁾ *C. R. Acad. des Sc.*, 8 novembre 1909.

l'on avait retirée verte d'une exposition de quelques minutes à la lumière ultraviolette. C'est que les manifestations de la mort du protoplasme n'ont pas été immédiates; mais la blessure reçue était mortelle et la désagrégation, amorcée, s'est poursuivie loin de la cause qui l'avait produite.

MM. J. STOKLASA, F. STRANÁK et W. ZDOBNICKÝ ⁽¹⁾ ont remarqué que les bourgeons étiolés de pois, de maïs, d'avoine, d'orge se recoloraient en vert après 2 heures d'irradiation; les folioles étiolées de betterave à sucre sont nettement vertes après 1 heure et vert foncé après 2 heures d'exposition aux ultraviolets.

Les jeunes feuilles vertes, exposées pendant 4 heures, se recroquevillent en même temps que s'altère le protoplasme de leurs cellules épidermiques. Ces mêmes auteurs ont observé aussi que l'action nocive est plus rapide sur les cellules des organes floraux et que la sensibilité des plantes en serre est plus grande que celle des plantes qui végètent en plein air. C'est là un curieux exemple de l'adaptation.

M. Victor HENRI ⁽²⁾ conclut, de nombreuses expériences sur la lumière ultraviolette, que les rayons à grand pouvoir abiotique pénètrent très peu dans le protoplasme (quelques millimètres seulement). L'action des ultraviolets sur les organismes de très petite taille se produirait suivant les lois des réactions photochimiques simples; l'action sur les organismes plus grands, suivant les lois des réactions photochimiques complexes auxquelles viennent se surajouter des processus de réparation.

Enfin M. P.-A. DANGEARD ⁽³⁾ a communiqué des observations très intéressantes sur le pouvoir de pénétration des rayons violets et ultraviolets à travers les feuilles :

Les feuilles de certaines espèces (*Tradescantia aurea*, *Pieris cerulata*, *Selaginella Kraussiana*, etc.) sont plus transparentes aux ultraviolets que le verre ordinaire; elles laissent passer les radiations jusqu'à $\lambda = 2350 \text{ \AA}$.

Les feuilles de *Primula chinensis*, *Begonia Rex*, *B. crassicaulis*, *Tradescantia zebrina*, etc., ont à peu près la même transparence que le verre ordinaire; elles laissent passer jusqu'à $\lambda = 2960 \text{ \AA}$.

⁽¹⁾ Bull. Instit. International d'Agriculture, janvier 1912.

⁽²⁾ C. R. Soc. Biol., 27 juillet 1912.

⁽³⁾ C. R. Acad. des Sc., 2 février, 1914.

D'autres sont moins transparentes : *Echeveria eminens*, *Vrièsia carinata*, et surtout *Streptocarpus Kewensis* qui ne laisse passer, et même faiblement, que les bandes $\lambda = 4350$ et $\lambda = 4040$.

Les deux bandes orangée et verte de la lampe à mercure traversent toutes ces feuilles.

Nous avons exposé ⁽¹⁾ à la lumière de la lampe à vapeur de mercure des centaines d'échantillons de plantes les plus variées et à une distance de 20^{cm} à 30^{cm} du brûleur, pour éviter l'action de la chaleur.

Le brunissement ou le noircissement se manifeste plus ou moins vite suivant les espèces. Cette plus ou moins grande rapidité peut servir à mesurer la résistance ou, si l'on préfère, la sensibilité particulière de chaque individu.

A. *Au point de vue anatomique.* — Des très nombreuses observations que nous avons faites, il se dégage les faits suivants :

1^o Les Cryptogames verts, les Algues vertes, les Mousses, résistent mieux que les Phanérogames : *Aspidium spinulosum*, *A. aculeatum*, *Scolopendrium off.*, *Adiantum capillus veneris*, *Polytricum commune*, diverses *spyrogyres*, etc., ont conservé leur couleur verte même après 4 heures d'irradiation et il n'y a pas de manifestation tardive de noircissement, sauf pour la Capillaire, que nous avons retrouvée brunie quatre jours après son exposition de 4 heures aux ultraviolets.

2^o Parmi les Phanérogames, nous avons toujours observé que les feuilles les plus sensibles sont celles qui ont dans leur parenchyme du tissu palissadique; les plus vulnérables étant celles qui possèdent, en outre, un épiderme à cuticule lisse (*Prunus lauro-cerasus*, *Ilex aquifolium*, *Aucuba japonica*, etc.). Les feuilles de ces dernières plantes brunissent au bout de 5 à 15 minutes, puis noircissent.

L'*Aucuba japonica* et l'*Uva-ursi* deviennent rapidement d'un noir de jais. On sait que cette dernière plante contient un glucoside, l'arbutine, qui se dédouble sous la lumière ultraviolette ⁽²⁾ et par les ferments en glucose et hydroquinone, et nous avons observé que l'hydroquinone était colorée fortement en brun par les rayons ultraviolets,

⁽¹⁾ JEAN PUGNET, Congrès de Nîmes de l'Ass. p. l'avancement des Sc., 1921.

⁽²⁾ A. LESURE, *J. Pharm. et Chim.*, 16 juin 1910.

qui la transforment en quinone, et quinhydrone, en présence d'eau oxygénée.

3^o Les plantes à mésophylle homogène résistent bien : *Plantago major*, par exemple, ne change pas de coloration même après 4 heures d'exposition à 30^{cm} de la lampe. On n'y constate pas non plus de noircissement tardif.

4^o Les plantes aquatiques et les plantes grasses résistent mieux encore : *Lentille d'eau*, *Nénuphar*, *Mouron*, *Sedum*, etc., sont encore vertes après 5 heures d'éclairage ultraviolet.

5^o Les feuilles résineuses des *Conifères* ne sont pas altérées même après 6 heures d'irradiation. Elles sont protégées par la couche résineuse, car si on les expose à nouveau, après les avoir immergées 12 heures dans de l'alcool, elles brunissent après une exposition de 45 minutes à 2 heures, suivant les espèces. Les feuilles de *Thuya occidentalis* prennent, dans ces conditions, une coloration jaune rougeâtre.

6^o Les feuilles qui commencent à jaunir et sont prêtes à tomber deviennent vite entièrement jaunes puis jaune rougeâtre sous la lumière ultraviolette.

Il doit se former des pigments anthocyaniques, composés phénoliques étudiés par R. COMBES ⁽¹⁾. D'après Edmond ROSE ⁽²⁾, cette pigmentation serait sous la dépendance des matières hydrocarbonées; il n'est donc pas étrange de voir l'oxydation de ces substances catalysée par les ultraviolets. Cette formation ne paraît pas pouvoir être provoquée par eux seulement, car nous n'avons jamais eu d'emblée cette coloration rougeâtre, sauf, dans des conditions particulières, chez *Thuya occidentalis*.

7^o Si la feuille exposée aux rayons ultraviolets présente une blessure, même légère, en quelque point, c'est par là que commence le noircissement et il apparaît au bout de quelques minutes.

Il suffit d'ailleurs d'un traumatisme insignifiant pour faciliter l'altération : en effleurant légèrement une feuille de laurier-cerise avec le bout arrondi d'un agitateur, et en dessinant ainsi une figure quelconque, on voit le dessin apparaître en brun noir après 1 à 6 minutes d'irradiation.

8^o Si la feuille est inégalement colorée sur ses deux faces (*Artemisia*

(1) C. R. Acad. des Sc., 6 novembre 1911.

(2) C. R. Acad. des Sc., 30 mars 1914.

vulgaris, *Rubus fruticosus*), c'est toujours le côté le plus vert qui est le plus altéré et le plus rapidement.

B. *Au point de vue physiologique.* — Dans les nombreuses expériences effectuées, nous avons pu faire quelques constatations d'ordre physiologique :

1° Les grains d'amidon contenus dans les cellules subissent une hydrolyse profonde; après 4 à 6 heures d'exposition, à 20^{cm}-25^{cm} de la source d'ultraviolets, ces grains ne sont plus colorés par l'eau iodée;

2° La coloration brune ou noire produite sur les tissus lésés disparaît difficilement, même dans l'eau de javelle concentrée;

3° La plasmolyse est définitive et la cellule est tuée alors que les ferments contenus dans ces cellules résistent encore. Nous le verrons à propos des plantes à coumarine, à essences sulfurées, etc.;

4° Dans les plantes à glucosides, j'ai toujours observé l'hydrolyse du glucoside et l'apparition du pouvoir réducteur. Cela pourrait être la base d'une méthode générale pour rechercher si une plante renferme ou non un glucoside.

Il semble bien que c'est d'abord la chlorophylle qui est altérée, puis l'édifice moléculaire du protoplasme est lui-même ébranlé et c'est la destruction, la mort de la cellule.

Il est difficile de suivre dans toutes ses phases la destruction de la chlorophylle sur la plante. On ne connaît pas d'ailleurs la constitution chimique de cette substance malgré les innombrables travaux qui ont été faits sur la question par SENNEBIER ⁽¹⁾, PROUST et VAUQUELIN, PELLETIER et CAVENTOU ⁽²⁾, Macaire PRINCEPS ⁽³⁾, BERZELIUS ⁽⁴⁾, MULDER ⁽⁵⁾, PFLAUNDLER ⁽⁶⁾, VERDEIL ⁽⁷⁾, MOROT ⁽⁸⁾, FRÉMY ⁽⁹⁾,

(1) *Rech. sur l'infl. de la lum. sol.*, Genève, 1783.

(2) *Journ. Pharm.*, t. 3, 1817, p. 486.

(3) *Ann. Chim. et Phys.*, 2^e série, t. 38, 1828, p. 415.

(4) *Ann. d. Pharm.*, t. 27, 1828, p. 296.

(5) *Journ. f. prakt. chem.*, t. 33, 1844, p. 479.

(6) *Ann. Chem. und Pharm.*, t. 113, 1860, p. 37.

(7) *C. R. Acad. des Sc.*, t. 33, 1851, p. 689.

(8) *Ann. Sc. nat.*, 3^e série, t. 13, 1849, p. 160.

(9) *Ann. Chim. et Phys.*, 4^e série, t. 7, 1866, p. 78.

LIEBERMANN ⁽¹⁾, FILHOL ⁽²⁾, MÜLLER ⁽³⁾, GERLAND et RAUWENHOF ⁽⁴⁾, ASKENASY ⁽⁵⁾, WOLHEIM ⁽⁶⁾, KRAUS ⁽⁷⁾, PRINGSHEIM ⁽⁸⁾, HANSEN ⁽⁹⁾, HOPPE-SEYLER ⁽¹⁰⁾, TSCHIRCH ⁽¹¹⁾.

Cette substance fragile ne peut supporter la brutalité des réactifs avec lesquels on essaie de l'isoler et les corps obtenus « ne sont même pas le cadavre de la chlorophylle », selon la pittoresque expression de ETARD, mais des parcelles relativement fixes de ce cadavre.

MARCKLEWSKI ⁽¹²⁾ a trouvé que la dégradation progressive de la chlorophylle conduisait à l'hémopyrrol, composé pyrrolique auquel aboutit aussi la dégradation de l'hémoglobine, d'après Neucki.

En soumettant à la lumière ultraviolette des solutions de chlorophylle, H. BIERRY et V. LARGUIER DES BANCELS ⁽¹³⁾ ont obtenu des liquides donnant les réactions qui servent à M. GRIMBERT à caractériser l'urobilinogène dans l'urine (réaction à la *p*-diméthylaminobenzaldéhyde ⁽¹⁴⁾ et réaction à l'acétate de zinc).

Lorsque la photolyse est prolongée, les autres éléments de la cellule sont altérés à leur tour, comme nous l'avons vu pour l'amidon. Les modifications des protoplasmes sont profondes; c'est ainsi que les microbes, exposés aux ultraviolets se colorent plus difficilement et ceux qui prenaient le Gram ne le prennent plus après irradiation suffisante.

⁽¹⁾ *Sitzungsbericht Wiener Akademie*, t. 72, 1876, p. 599.

⁽²⁾ *Ann. Chim. et Phys.*, 4^e série, t. 14, 1868, p. 332.

⁽³⁾ *Poggend. Ann.*, t. 142, 1871, p. 615.

⁽⁴⁾ *Poggend. Ann.*, t. 143, 1871, p. 231.

⁽⁵⁾ *Botan. Zeitung*, 1867, p. 225; *Jahresber. Agrik. Chem.*, t. 18, 1875, p. 333.

⁽⁶⁾ *Ann. agron.*, t. 14, 1888, p. 141.

⁽⁷⁾ *Zur Kenntniss der Chlorophyllfarbstoffe*. Th. Stuttgart, 1872; *Länd. Vers. Stat.*, t. 20, 1877, p. 415.

⁽⁸⁾ *Untersuchungen ueber das Chlorophyll*, Berlin, 1874-75; *Jahresb. Agrik. Chem.*, t. 10, 1887, p. 145.

⁽⁹⁾ *Die Farbstoffe des Chlorophylls*, Darmstadt, 1889.

⁽¹⁰⁾ *Zeitsch. f. Phys. Chem.*, t. 3, 1879, p. 339; t. 4, 1880, p. 193; t. 5, 1881, p. 75.

⁽¹¹⁾ *Ber. Deutsch. Chem. Gesells.*, t. 16, 1883, p. 2731. — *Ber. botan. Gesells.*, t. 76, 1876.

⁽¹²⁾ *Die Chemie des Chlorophylls*, p. 155.

⁽¹³⁾ *C. R. Acad. des Sc.*, 10 juillet 1911.

⁽¹⁴⁾ D'après NEUBAUER, cette réaction est positive aussi avec les dérivés du pyrrol (*Zeits. f. Phys. Chem.*, t. 44, 1905, p. 161).

II. — Action des rayons ultraviolets sur les plantes dont l'odeur provient de glucosides dédoublés.

A. *Plantes à coumarine* ⁽¹⁾. — On sait que les plantes à coumarine ne dégagent leur odeur que par la dessiccation, par déshydratation de la cellule, ou par toute cause favorisant la plasmolyse.

En 1909, MM. GUIGNARD et MIRANDE avaient observé que le gel et les anesthésiques provoquaient l'odeur dans les plantes à essences sulfurées ou benzoylées. D'après ces auteurs, la cyanogénèse résulte de la plasmolyse : il y a appauvrissement en eau du cytoplasme et exosmose de cette eau, chargée de principes divers, qui réagissent entre eux en dehors de la cellule.

La même année, M. HECKEL ⁽²⁾ appliquait cette méthode aux plantes à coumarine et observait l'odeur caractéristique qui se dégageait, après un temps plus ou moins long, suivant les plantes : odeur immédiate et noircissement du *Liatris spicata*, 10 minutes pour *Anthoxanthum odoratum* qui reste vert, 2 heures pour *Melilotus off.* Pour expliquer la résistance du mélilot, l'auteur pense que dans cette plante la coumarine, le mélilotol et l'acide mélilotique se trouvent dans différentes cellules du parenchyme foliaire; mais il n'a pas pu le démontrer par une étude histochimique.

Étant donné les actions, que nous avons déjà observées, de la lumière ultraviolette sur la feuille, nous avons pensé qu'elle pourrait donner des résultats semblables au gel et aux anesthésiques sur les plantes dont l'odeur ne préexiste pas.

Nous avons commencé cette étude par les plantes à coumarine : *Melilotus off.*, *Asperula odorata*, *Anthoxanthum odoratum*, *Herniaria glabra*.

Un échantillon de chacune de ces plantes était exposé, immédiatement après la cueillette, aux rayons de la lampe à mercure, à des distances variées. On notait chaque fois le temps nécessaire pour percevoir l'odeur (seuil de la sensation). Un échantillon-témoin était exposé en même temps sous un écran de verre.

1° Le Tableau suivant donne les temps nécessaires pour percevoir

(1) JEAN PUGNET, *C. R. Acad. des Sc.*, 19 septembre 1910.

(2) *C. R. Acad. des Sc.*, 12 juillet 1909.

l'odeur de l'*Aspérule odorante*, à diverses distances de la lampe, ainsi que les températures correspondantes :

Distance au brûleur.	Durée d'exposition pour percevoir l'odeur.	Température.
40 ^{cm}	30 ^m	
30	20	36,5
20	10	49,5
10	5	69,5
6	3	108,0

Les feuilles de l'*Aspérule* ainsi traitées noircissent légèrement.

2° *Mélilot officinal*. — Se comporte exactement comme l'*aspérule* et reste vert. Nous n'avons pas constaté cette résistance spéciale que M. Heckel avait observée en traitant cette plante par les anesthésiques (oxyde d'éthyle, chloroforme, chlorure d'éthyle).

3° *Anthoxanthum odoratum*. — On perçoit l'odeur de coumarine au bout de 15 minutes, en plaçant la plante à 20^{cm} du brûleur. La flouve odorante est donc un peu plus résistante que l'*aspérule* et le *mélilot*. Les feuilles brunissent un peu.

4° *Herniaria glabra*. — Ce dernier végétal offre une résistance encore plus grande que la flouve et nécessite une exposition de 40 minutes, à 20^{cm} de la lampe, pour manifester son odeur légère de coumarine.

Nous pensons que cette résistance n'est pas particulière, mais provient seulement de ce que cette plante contient peu de glucoside coumarique.

C'est bien la lumière ultraviolette qui a provoqué l'odeur dans les plantes étudiées, puisque les témoins, protégés contre les rayons ultraviolets, mais ayant subi la même température, n'ont pas d'odeur sensible.

Les échantillons conservés dans le laboratoire ne dégagent de l'odeur qu'après deux ou trois jours.

Dès que l'odeur se manifestait dans chaque échantillon, nous faisons un examen microscopique : les coupes montraient des sacs protoplasmiques déjà détachés de la membrane cellulaire; nous surprenions la plasmolyse au moment où elle commençait. La contraction commencée s'accroissait sans avoir à faire intervenir à nouveau la

lumière ultraviolette, comme si le phénomène avait seulement besoin d'être amorcé et se continuait seul.

B. *Action sur quelques crucifères et sur la feuille de laurier-cerise.* —

Dans le but de vérifier la généralité du phénomène, nous avons soumis aux rayons de courte longueur d'onde quelques crucifères et la feuille de laurier-cerise.

Dans ces végétaux, comme dans les plantes à coumarine, l'odeur ne préexiste pas, et M. GUIGNARD ⁽¹⁾, dans une série de belles recherches, est arrivé à localiser, dans des cellules différentes, les principes qui réagissent pour former ces essences. Nous avons déjà dit que MM. GUIGNARD et MIRANDE avaient réussi à provoquer assez rapidement la formation de ces essences par l'action du gel et des anesthésiques.

Nos expériences, avec les rayons ultraviolets, ont porté sur le cresson de fontaine, les racines de raifort, le cochléaria et les feuilles de laurier-cerise.

Résultats. — Tout se passe comme avec les plantes à coumarine. Le cresson, le cochléaria, des tranches de racines de raifort, exposés à 20^{cm} de la source d'ultraviolet, exhalent leur odeur en 15 à 20 minutes.

L'action sur la feuille de laurier-cerise est plus rapide encore : l'odeur est très nette au bout de 5 minutes, exposée à 10^{cm} de la lampe et de 10 minutes, exposée à 24^{cm}.

L'examen microchimique des plantes, dès que l'odeur apparaissait, nous montrait le protoplasme mortellement atteint alors que les ferments résistaient encore et accomplissaient, en dehors des cellules désorganisées, leur travail de dédoublement aidé par la lumière ultraviolette. Les coupes, traitées à chaud, par le réactif de Millon ou à froid par la teinture fraîche de Gayac, indiquaient nettement la présence de la myrosine dans les Crucifères et de l'émulsine dans le laurier-cerise.

Notre éminent Maître, M. Guignard, avait bien voulu communiquer notre travail à l'Académie des Sciences, le 19 septembre 1910 ⁽²⁾.

⁽¹⁾ *Journ. de Pharm. et de Chim.*, t. 21, 1890, et t. 23, 1891.

⁽²⁾ JEAN PUGNET, *C. R. Acad. des Sc.*, 19 septembre 1910.

Quelques mois plus tard, M. H. AGULHON ⁽¹⁾ publiait des observations très intéressantes sur l'altération des diastases par la lumière ultraviolette. Nous signalerons ses observations sur l'émulsine que nous avons vue résister à une courte irradiation dans les végétaux où elle se trouvait.

En opérant sur une solution d'émulsine Merck titrant 100, et diluée à 1 pour 100, Agulhon observe qu'elle ne titre plus que 85 après 2 heures d'irradiation et 57 après 6 heures.

Il se produit même un phénomène particulier dans la photolyse de cette diastase : après quelques minutes d'exposition, le liquide du tube en quartz se trouble et précipite de légers flocons. La diastase, encore entièrement active, reste dans la solution.

Dans un tube de verre, la perte d'activité de l'émulsine est de 4 pour 100, après 2 heures d'exposition, alors qu'elle est de 15 pour 100 dans un tube en quartz.

Il faut donc une exposition très prolongée pour altérer le pouvoir diastasique et l'on ne fait encore que l'atténuer.

La partie du spectre de longueur d'onde supérieure à 3022 Å. est à peu près sans action sur les diastases.

C. *Action sur les gousses vertes de vanille* ⁽²⁾. — Pour compléter nos recherches sur les plantes dont l'odeur ne préexiste pas, nous avons continué nos expériences par les gousses de vanille qui, vertes, ne sont pas odorantes.

Ici encore, on retrouve l'analogie de l'action des rayons ultraviolets avec celle des anesthésiques, étudiée sur la vanille par M. Heckel.

Avant de rapporter nos expériences avec la lumière ultraviolette, nous indiquerons les résultats obtenus par M. Heckel :

1° Le froid, le chlorure de méthyle, le chlorure d'éthyle n'ont qu'une action négative et arrêtent même toute action ultérieure;

2° Les anesthésiques (éther, chloroforme) favorisent le dégagement de l'odeur, mais seulement sur les gousses *présentant un ou plusieurs points jaunes de maturité*;

⁽¹⁾ C. R. Acad. des Sc., 13 février 1911.

⁽²⁾ JEAN PUGNET, C. R. Acad. des Sc., 1^{er} mai 1911.

3° Le dégagement de l'odeur n'est pas immédiat sous l'action de l'anesthésique qui ne fait que provoquer la déshydratation. Il faut encore, pendant 24 heures, l'action consécutive d'une douce chaleur pour obtenir une odeur perceptible.

Nous allons voir que l'action de la lumière ultraviolette est plus puissante et plus complète.

Nous avons opéré sur des gousses de vanille *complètement vertes* et à divers états de maturité.

Les gousses entièrement vertes avaient poussé en serre à Sainte-Mesme (Seine-et-Oise); les vanilliers avaient été fécondés fin avril 1910 et les gousses nous ont été livrées à des dates échelonnées. Les premières ont été traitées le 8 décembre 1910, les dernières fin mars 1911.

D'autres échantillons, ayant tous un commencement de maturité, nous ont été expédiés de Saint-Claude (Guadeloupe). Quelle que soit l'origine des échantillons, l'action des ultraviolets a toujours été identique.

Comme pour les expériences précédentes, on exposait les gousses à des distances variées de la source lumineuse et l'on notait le temps nécessaire pour l'apparition de l'odeur. On plaçait en même temps des gousses-témoins, sous écran de verre; à aucun moment nous n'avons observé d'odeur sur les témoins.

Les durées d'exposition nécessaires pour obtenir l'odeur de vaniline sont résumées dans le Tableau suivant :

État de maturité de la gousse.	Distance au brûleur.	Durée (1) d'exposition.	Température
	cm		°
Complètement verte.	30	6 heures	37
	20	3 »	50
	10	2 »	68
Gousse présentant un point jaune.	30	4 »	37
	20	2 »	50
	10	1 »	68
Gousse présentant une large surface jaune.	30	45 heures	37
	20	30 »	50
	10	20 »	68

(1) Ces temps sont des moyennes de plusieurs expériences, chaque échantillon ayant exigé des durées d'exposition légèrement variables.

Pendant l'irradiation, on voyait perler, surtout sur la face éclairée de la gousse, quelques gouttelettes d'un liquide inodore.

Les gousses devenaient vert foncé, puis brunes; soustraites à l'action de la lumière ultraviolette, elles continuaient à noircir peu à peu.

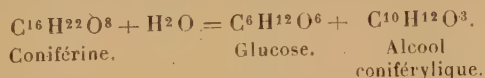
Après 8 à 10 jours, livrées à elles-mêmes, les gousses se rident mais restent molles, et elles conservent leur grosseur primitive pendant 3 mois environ. Enfin, elles se dessèchent et d'autant plus vite qu'elles étaient plus mûres. Après 5 mois, elles n'ont guère que le quart de leur volume primitif.

En aucun cas, nous n'avons pu constater, ni immédiatement, ni après plusieurs mois, la formation de cristaux givrés sur nos gousses da vanille. Dans notre communication à l'Académie des Sciences ⁽¹⁾, nous attribuions ce fait au peu de richesse de nos échantillons en vanilline.

En octobre 1911, c'est-à-dire 7 à 10 mois après nos premières expériences, ayant voulu revoir nos gousses, mises de côté dans du coton hydrophile, nous les avons retrouvées couvertes de cette cristallisation givrée qui caractérise les vanilles de bonne qualité.

Reprenant de nouvelles expériences, nous avons pu rendre plus rapide cette cristallisation en piquant, ou mieux, en déchirant par endroits, l'épiderme de la gousse avant de la soumettre à la lumière ultraviolette; le suc qui s'écoule par les blessures ne tarde pas à déposer des traînées de jolis cristaux de vanilline. Il faut que les déchirures soient assez profondes pour atteindre les cellules de l'endocarpe.

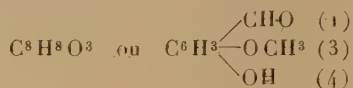
Comme l'a indiqué M. GUIGNARD, il a dû y avoir exosmose des liquides contenus dans les cellules, puis les ferments hydrolysants et oxydants ont accompli leur travail. On sait en effet, d'après M. Leconte, que la coniférine, contenue dans la vanille, est d'abord dédoublée en glucose et alcool coniférylique par un ferment hydrolysant



Un ferment oxydant transformerait ensuite l'alcool coniférylique

(1) *C. R. Acad. des Sc.*, 1^{er} mai 1911.

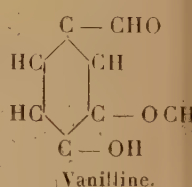
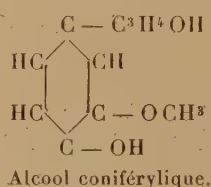
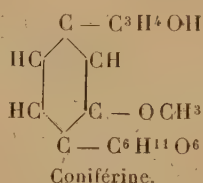
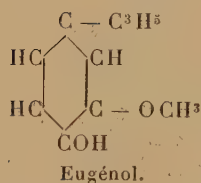
en vanilline ou éther méthylique de l'aldéhyde protocatéchique :



Les rayons ultraviolets interviennent dans le même sens que les deux diastases. Nous avons observé en effet :

- 1^o Qu'ils sont capables de dédoubler la confiférine;
- 2^o Que l'alcool confiférylique irradié prend une odeur de vanilline légèrement acétique.

On sait que la vanilline est maintenant préparée par synthèse en partant de l'eugénol, ou mieux de son dérivé l'acétyl iso-eugénol. Les formules développées suivantes montrent clairement les relations qui unissent l'eugénol, la confiférine, l'alcool confiférylique et la vanilline :



C'. *Action des rayons ultraviolets sur la vanille, en présence d'un sel de manganèse.* — Dans une autre série d'expériences, avant d'exposer les gousses à la lumière de la lampe à mercure, nous leur avons fait absorber un sel de manganèse en les faisant tremper par leur pédoncule dans une solution de Mn Cl^2 à 1 pour 1000.

La durée d'exposition nécessaire pour percevoir l'odeur de vanilline était notablement réduite et le parfum paraissait plus intense.

Le Tableau suivant donne les nouveaux temps observés :

État de maturité de la gousse.	Distance au brûleur. cm	Durée d'exposition. h m	Température. °
Complètement verte.	30	5. 0	38
	20	2.30	51
	10	1.40	70
Gousse présentant un point jaune.	30	3.15	38
	20	1.30	51
	10	0.50	70
Gousse présentant une large surface jaune.	30	0.40	38
	20	0.20	51
	10	0.15	70

Comme les anesthésiques, les rayons ultraviolets ont pu provoquer le dégagement de l'odeur dans les gousses vertes de vanille; leur action est même plus puissante, puisqu'ils peuvent produire le phénomène sur des gousses *complètement vertes*, sur lesquelles les anesthésiques sont sans action. De plus, l'odeur s'obtient après quelques heures, alors que l'action de l'éther et du chloroforme ne se manifeste qu'après plusieurs jours.

Les sels de manganèse agissent comme catalyseurs de cette action photochimique. En résumé :

1° Les rayons de courte longueur d'onde provoquent rapidement l'odeur dans les plantes à glucosides dédoublables;

2° La cellule est frappée à mort, alors que survivent les ferments;

3° L'action de la lumière ultraviolette est comparable à celle d'autres agents mortels, comme le gel ou les anesthésiques : il y a mort de la cellule et tous les autres phénomènes n'en sont que la conséquence.

III. — Action de la lumière ultraviolette sur la germination des graines ⁽¹⁾.

Des observations sur la germination sous la lumière ultraviolette avaient été publiées en 1910 par RAYBAUD ⁽²⁾. Il exposait des graines de cresson alénois (*lepidium sativum*) semées à 1^m, 50 de la source d'ultraviolet. L'auteur signale que les graines ont très bien germé, mais il ne dit pas que la germination ait été accélérée ou retardée.

Les radiations, mortelles pour la plante développée, permettent donc la germination; cette résistance de la jeune plantule pourrait s'expliquer par le mode de vie à ce stade.

La mort de la plantule survient après l'apparition de la chlorophylle. Celle-ci, en effet, dont la formation est activée par les radiations ultraviolettes les plus rapprochées du violet (3600 Å., 3300 Å., 3310 Å.), est au contraire détruite par les radiations de plus faible longueur d'onde.

Le cylindre central, ajoute l'auteur, devient excentrique sous

(1) JEAN POUÛNET, C. R. Ass. franç. p. l'Avancement des Sc., 1911.

(2) C. R. Soc. Biol., 6 mai 1910.

le rayonnement de la lampe à mercure; cette position est due à la formation de cellules rectangulaires, allongées radialement, dans la partie blessée.

On peut rapprocher de ces expériences celles de M. P. Desroche ⁽¹⁾ qui a étudié l'action de diverses radiations sur les sporanges de *Chlamydomonas Steinii*, Goros.

Sous les *radiations rouges*, les sporanges éclatent et mettent en liberté des zoospores, inobiles pendant 2 ou 3 jours, mais non phototropiques dans cette lumière.

En *lumière verte*, il y a formation de zoospores phototropiques.

Sous la *lumière bleue*, il y a d'abord division cellulaire intense : avant d'éclater, les sporanges arrivent à avoir 8, 16 et même 32 cellules. Les zoospores formés se « fixent » après 1 minute à 2 minutes et se divisent rapidement.

Nos expériences étaient différentes : elles avaient pour but de rechercher ce qui se produirait en irradiant les graines avant de les semer.

Afin de ne pas incriminer l'action de la chaleur, nous avons exposé nos graines à 40^{cm} de la lampe à mercure ($T = 24^{\circ}, 5$). Pour chaque espèce de graine traitée, un lot, protégé par un écran de verre, servait de témoin et n'était pas modifié dans ses propriétés germinatives.

Les rayons de courte longueur d'onde étant arrêtés par une mince couche de substance, il était facile de prévoir que les graines assez volumineuses ne seraient pas altérées. En effet, les semences de *Ricinus communis* L. *Linum usitatissimum*, *Hordeum vulgare*, *Secalum cereale*, n'ont subi aucune modification, même après 6 heures d'irradiation; les témoins et les graines traitées ont germé de la même manière.

D'autres, comme les graines de *Tropeolum majus* sont peu modifiées au point de vue de la germination, mais elles dégagent, sous la lumière ultraviolette, une forte odeur analogue à celle du cresson dans les mêmes conditions. Elles rentrent dans la catégorie des plantes à glucosides dédoublables, dont nous avons déjà parlé.

Pour mieux étudier cette action des rayons ultraviolets, nous nous sommes adressé à des graines de très petites dimensions comme celles de *Bellis perennis* (environ 8000 au gramme), *Petunia*

(1) C. R. Ass. franç. p. l'Avancement des Sc., 1911.

nyctagiflora (environ 12 000 au gramme), *Agrostis vulgaris* (environ 25 000 au gramme), *Francoa ramosa* (environ 30 000 au gramme).

A. *Exposition de courte durée.* — Si l'on expose ces graines, dans les conditions déjà indiquées, pendant 25 à 35 minutes, pour *Bellis perennis*, *Francoa ramosa*, *Agrostis vulgaris*, et 40 à 50 minutes pour *Petunia nyctagiflora*, la germination de ces graines est notablement accélérée.

Trois séries d'expériences ont été faites sur chaque espèce, avec des graines de provenances différentes, une seule a été douteuse.

Les graines traitées ont été semées en même temps que les témoins en avril et mai dans le même sable humide et placées dans les mêmes conditions de température et d'éclairage.

La germination des échantillons irradiés précéda de 3 à 5 jours, celle des graines témoins.

B. *Exposition prolongée.* — Si l'on prolonge l'irradiation, le phénomène est tout autre : après 6 heures d'irradiation pour *P. nyctagiflora* et 3 à 4 heures pour les autres graines, le pouvoir germinatif est complètement détruit.

La plus grande résistance de la graine de *Pétunia* est due, sans doute, à la dureté et à la pigmentation de son tégument.

Un examen micrographique de ces graines a été fait ; il ne montre aucune modification apparente dans la structure anatomique de celles qui n'ont été exposées que le temps nécessaire à l'excitation du pouvoir germinatif. Quant à celles qui ont subi une irradiation prolongée, elles présentent, si l'on opère sur des graines fraîches, des cellules rétractées ; les cellules de l'albumen paraissent avoir particulièrement souffert.

Il résulte de ces expériences que les radiations ultraviolettes ont une influence bienfaisante ou nocive suivant la durée de leur action sur les graines.

La destruction du pouvoir germinatif s'explique facilement par les désordres provoqués dans les cellules de la graine ; mais on ne peut expliquer l'excitation du pouvoir germinatif que par des phénomènes de catalyse.

Les actions observées sont bien dues à la lumière ultraviolette et non à la chaleur puisque les témoins, exposés le même temps à la même température, n'ont pas subi de variation appréciable.

Ces conclusions contredisent ce qui est généralement admis en biologie végétale : que les radiations thermiques seules ont une influence sur la germination.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES.

Des nombreuses expériences que nous avons relatées et qui ont touché aux substances les plus diverses, nous avons tiré chaque fois les conclusions qu'elles comportaient.

Pour faciliter la lecture de notre travail, nous allons les résumer et les classer dans l'ordre des Chapitres.

I. ACTION PHYSIQUE DES RAYONS ULTRAVIOLETS. — Un élément de Weston en quartz, soumis à la lumière ultraviolette, subit une diminution de sa force électromotrice qui ne peut être attribuée à la chaleur de la lampe à mercure; les variations dues à la température sont en effet de l'ordre du $\frac{1}{10\,000}$, tandis que celles que nous avons observées portent sur la deuxième décimale.

Il ne nous semble pas qu'il y ait eu une action électrique proprement dite, mais plutôt une action chimique sur le dépolarisant.

II. ACTIONS CHIMIQUES DES RAYONS ULTRAVIOLETS. — 1. *Phénomènes de catalyse*. — 1^o Nous avons pu observer et suivre la réversibilité du système



Dans nos expériences, sous la lumière ultraviolette, la limite semble se produire pour $\text{Hg Cl}^2 = 0^g\,52$, dans la photolyse de 1^g de sublimé corrosif.

Les sels de mercure sont rapidement altérés par ces radiations et ils résistent mieux lorsqu'ils sont bien secs.

2^o L'intervention du saccharose par les acides est notablement accélérée par les rayons de la lampe à vapeur de mercure; la vitesse de réaction est environ trois fois plus grande.

Nous avons observé également une vitesse triplée pour la saponification d'un éther (éther acétique) par la potasse, sous la lumière ultraviolette.

La bromuration directe du benzène a pu être effectuée sans autre catalyseur que les ultraviolets et nous avons obtenu C^6H^5Br , avec un peu de $C^6H^2Br^4$.

Ces mêmes radiations catalysent aussi l'introduction du brome dans la molécule de chloracétone.

2. *Phénomènes d'oxydation.* — 1° En exposant aux rayons ultraviolets de l'essence de térébenthine pure ou additionnée d'alcool, d'acide azotique ou d'acide chlorhydrique, nous avons obtenu de la terpène en quelques heures.

Si l'on fait agir les ultraviolets sur un mélange d'essence de térébenthine et d'acide sulfurique, les réactions sont complexes : on obtient une bouillie noirâtre et odorante de laquelle on retire de la terpène et diverses substances, parmi lesquelles nous avons pu caractériser le cymène, le bornéol, le camphène et probablement du colophène. Il reste une substance brune, molle et élastique.

2° En soumettant aux mêmes radiations une solution aqueuse de terpène, on perçoit rapidement l'odeur de terpinol.

3° Le manganate de potassium fraîchement préparé est transformé en permanganate instantanément en milieu acide; en 1 heure, en milieu rigoureusement neutre; en 15 heures, en milieu très légèrement alcalin.

3. *Phénomènes de réduction.* — 1° Les cristaux secs de NO^3Ag noircissent au bout de 10 à 15 minutes; les cristaux humides, instantanément, et l'on observe à leur surface des figures de corrosion. Les solutions en vase ouvert commencent à se troubler au bout de quelques secondes; en vase fermé et dans de l'eau distillée ordinaire, il faut 5 à 6 heures pour observer un commencement de réduction. Si l'on emploie, pour faire la solution, de l'eau redistillée sur MnO^4K , il n'y a pas de réduction, même après 36 heures.

2° Le ferricyanure de potassium, en solution aqueuse, se transforme en ferrocyanure sous l'action des rayons ultraviolets. On met facilement en évidence cette action en irradiant un papier imprégné de la solution de ferricyanure, puis d'une solution diluée de Fe^2Cl^6 . Ce papier bleuit après 30 à 40 minutes d'exposition.

Les cristaux de ferricyanure ne sont pas altérés.

4. *Changements allotropiques.* — 1° Après 5 minutes d'exposition,

on peut voir des cristaux sur du soufre mou fraîchement préparé.

Les solutions sulfocarboniques de soufre se troublent *instantanément* sous la lumière ultraviolette en donnant la variété insoluble.

5^{em} de solution saturée de soufre dans l'essence de térébenthine se troublent au bout de quelques secondes; après 10 minutes, le précipité se redissout et, après 12 minutes, la liqueur jaunit brusquement et la teinte s'accroît jusqu'à 30 minutes d'exposition. Elle ne change plus ensuite, quelle que soit la durée de l'irradiation.

2° Un fragment de sélénium vitreux, irradié, se recouvre d'une poussière cristalline au bout de 20 à 25 minutes, s'il est sec; après 10 à 12 minutes, s'il est humecté d'eau distillée.

Une solution de Se_2 rouge amorphe dans CS_2 (0,2 pour 1000) se trouble après 8 à 10 minutes d'irradiation.

3° Le sucre vitreux, fraîchement préparé, devient cristallin à la surface après 70 minutes d'exposition.

4° Le phosphore blanc, exposé dans une mince couche d'eau, se transforme très rapidement en phosphore rouge; il se forme en même temps un peu de sous-oxyde P_2O_3 ; la quantité de cet oxyde est d'autant plus grande que l'action des ultraviolets est plus brutale.

Une solution sulfocarbonique de phosphore blanc se trouble rapidement, mais moins vite que la solution correspondante de soufre. Le phosphore précipité est jaune.

Une solution dans l'essence de térébenthine ne se trouble qu'au bout d'une heure et le dépôt formé est blanc.

5. *Décomposition de l'eau de laurier-cerise.* — L'eau de laurier-cerise du Codex, soumise à la photolyse, perd progressivement son titre en HCN . L'altération est moins rapide en vase fermé qu'en vase ouvert, en flacon plein qu'en flacon en vidange.

Il se forme en même temps un dépôt blanc, adhérent aux parois, et que nous n'avons pu caractériser, étant donné la trop petite quantité obtenue. C'est peut-être un polymère de $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ ou une condensation de $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ avec HCN , ou peut-être encore de l'acide benzoïque.

6. *Phénomènes physiologiques.* — Des observations faites sur un grand nombre de feuilles de divers végétaux exposées aux ultraviolets, on peut conclure :

a. *Au point de vue anatomique.* — 1° Que les Cryptogames verts résistent mieux que les Phanérogames;

2° Que, parmi les Phanérogames, les feuilles les plus sensibles sont celles qui ont dans leur parenchyme du tissu palissadique; les plus vulnérables étant celles qui possèdent, en outre, un épiderme à cuticule lissé;

3° Les plantes à mésophylle homogène résistent bien;

4° Les plantes aquatiques et les plantes grasses résistent mieux encore;

5° Les feuilles résineuses, telles que celles de *Thuya occidentalis* ne sont altérées qu'après qu'on les a débarrassées de leur résine par immersion dans l'alcool;

6° Les feuilles qui commencent à jaunir et sont prêtes à tomber deviennent rapidement jaunes, puis jaune rougeâtre;

7° Si la feuille exposée aux ultraviolets présente une blessure, même légère en un point, le noircissement commence en ce point et apparaît au bout de quelques minutes;

8° Si la feuille est inégalement colorée sur les deux faces, c'est toujours le côté le plus vert qui noircit le premier.

b. *Au point de vue biologique.* — 1° Les grains d'amidon contenus dans les cellules subissent une hydrolyse et ne sont plus colorés par l'eau iodée après une irradiation prolongée;

2° La coloration brune communiquée aux tissus irradiés disparaît difficilement même dans l'eau de javelle concentrée;

3° La plasmolyse est accomplie et la cellule est tuée, alors que les ferments contenus dans ces cellules résistent encore;

4° Dans les plantes à glucosides que nous avons étudiés, nous avons toujours observé le dédoublement du glucoside. Cette action hydrolysante pourrait servir de base à une méthode générale de recherche des glucosides dans les plantes.

II. ACTION DE LA LUMIÈRE ULTRAVIOLETTE SUR LES PLANTES DONT L'ODEUR NE PRÉEXISTE PAS. — Nous avons obtenu le dégagement de l'odeur plus ou moins rapidement, suivant les espèces, dans les plantes à coumarine, les plantes à essences sulfurées, le laurier-cerise et la vanille verte.

Cette action est comparable à celle du gel et des anesthésiques

déjà étudiée. Elle est même plus puissante, puisqu'elle permet de provoquer l'odeur sur une gousse de vanille entièrement verte, phénomène que ne peuvent pas produire les anesthésiques, ni le gel.

La présence de manganèse favorise l'apparition de l'odeur dans la vanille.

IV. ACTION SUR LA GERMINATION DES GRAINES. — Si les rayons ultraviolets n'ont pas une action très sensible sur la graine pendant la germination, ils en ont une, favorable ou nocive, avant la germination.

Une courte irradiation, sur de petites graines, a favorisé la germination; une irradiation prolongée arrête le pouvoir germinatif.

Vu, bon à imprimer : *Vu :*

LE PRÉSIDENT DE LA THÈSE, LE DOYEN DE LA FACULTÉ,
BERTHELOT. H. GAUTIER.

Vu et permis d'imprimer :

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
P. APPELL.

TABLE DES MATIÈRES.

	Pages
INTRODUCTION.	1
Historique.	4
Généralités sur les rayons ultraviolets.	8
Mécanisme de l'action photochimique.	13
Actions physiques des rayons ultraviolets.	26
Actions chimiques.	32
Actions biologiques.	63
CONCLUSIONS GÉNÉRALES.	80

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET C^{ie},

68019 Quai des Grands-Augustins, 55

68019. — PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS et C^{ie}
55, quai des Grands-Augustins
